

**HETEROCYCLENSYNTHESEN
MIT α -AMINO-THIOAMIDEN UND HYDRAZIDINEN**

Joachim Litzke

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554614_0034

HETEROCYCLENSYNTHESEN
MIT α -AMINO-THIOAMIDEN UND HYDRAZIDINEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Joachim Litzke
aus
Gleiwitz

München

1976



1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Grashey
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper
- Tag der mündlichen Prüfung: 29. 11. 1976

Für Eva

Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rudolf GRASHEY

im Institut für Organische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München,
in der Zeit von November 1970 bis Dezember 1975 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer möchte ich für seine stets hilfreiche Unterstützung
und seine mannigfachen Anregungen meinen Dank aussprechen.

Den Vorständen des Instituts für Organische Chemie der Ludwig-Maximilians-
Universität München, Herrn Professor Dr. Rolf HUISGEN, Herrn Professor
Dr. Rudolf GOMPPER und Herrn Professor Dr. Gerhard BINSCH danke ich für die
vorzüglichen Arbeitsbedingungen und die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt ferner Frau M. WEIDNER für die Durchführung von Versuchen.

Den Damen und Herren des physikalischen und des analytischen Labors, besonders
Herrn H. HUBER, Herrn H. SCHULZ und Frau M. SCHWARZ, danke ich für die
Aufnahme von Spektren und die Anfertigung von Analysen. An der präparativen Arbeit
beteiligte sich im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikums Herr F. BECK.

Dem Fond des Verbandes der Chemischen Industrie bin ich für die Gewährung eines
Stipendiums ebenfalls zu Dank verpflichtet.

INHALTSVERZEICHNIS

Theoretischer Teil

	Seite
A) Einleitung	1
B) Darstellung und Reaktionen von α -Amino-thioamiden	12
I) Synthese der α -Amino-thioamide	12
II) Reaktionen der α -Amino-thioamide	16
1. Mit Aldehyden zu Imidazolidin-4-thionen	16
2. Versuche zur Darstellung von Imidazolium-4-thiolaten	23
a) Durch Dehydrierung von Imidazolidin-4-thionen	23
b) Cyclisierung von α -Acyl- bzw. α -Thioacyl-amino-thioamiden	24
c) Imidazolium-4-thiolate aus α -Amino-thioamiden und Orthoameisensäureester	25
d) Reaktionen der Imidazolium-4-thiolate	26
3. Versuche zur Darstellung von α -Amino-dithioestern	28
C) Darstellung und Reaktionen der Hydrazidine	31
I) Synthese von Hydrazidinen	31
II) Reaktionen der Hydrazidine	34
1. Mit Aldehyden	34
2. 4-Arylamino-1,2,4-triazole aus Aryliden-hydrazidinen und Hydrazidinen	36
3. Umsetzung von Hydrazidinen mit Heterocumulenen	38
a) Allgemeines zur Reaktion mit Heterocumulenen	38
b) Thiadiazol-Abkömmlinge aus Hydrazidinen und Isothiocyanaten	41
c) 4-Arylamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-thione	44
d) 4-Arylamino-1,2,4-triazolium-3-thiolate und 4-Arylamino-1,2,4-triazolium-3-olate	47
e) 1-Arylamino-1,3,4-triazolium-2-aminide	51

Experimenteller Teil

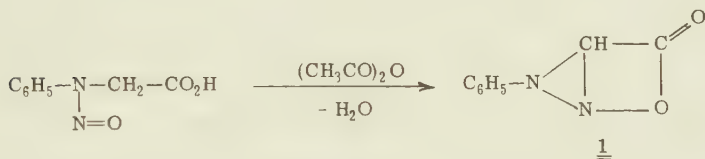
	Seite
A) Darstellung der Ausgangsverbindungen	55
I) α -Amino-carbonsäureamide	55
II) Nitriloxide	58
III) S-Thioaroyl-thioglykolsäuren	58
IV) Hydrazidhalogenide	59
V) Diäthylcarbodiimid	
B) Amino-thioamide	61
C) Imidazolidin-4-thione und Imidazolidin-4-one	65
D) Imidazolium-4-thiolate und 4-Methylthio-imidazolium-jodide	73
E) Dehydrierungsversuche an Imidazolidin-4-thionen	76
F) Cyclisierungsversuche mit α -Acylamino-thioamiden	77
I) Darstellung der α -Acylamino-thioamide	77
G) Versuche zur Darstellung von α -Amino-dithiocarbonsäureestern	78
I) Darstellung von N-Acyl- bzw. -(p-Toluolsulfonyl)- N-phenyl-thioglycin-piperididen	78
II) Versuche zur Alkylierung	79
III) Darstellung von N-substituierten Glycin-nitrilen	80
IV) Versuche zur Darstellung von α -Amino-dithiocarbonestern aus Aminosäurenitrilen	80
H) Versuche zur Umsetzung der Imidazolium-4-thiolate mit Dipolarophilen	82
J) Hydrazidine und Aryliden-hydrazidine	83
K) 4-Arylamino-1,2,4-triazole	90
L) 1,4-Dihydro-s-tetrazine	93
M) 1,3,4-Thiadiazolium-2-aminide und 2-Amino-1,3,4-thiadiazole	94
N) N^2 -Thiocarbamoyl-hydrazidine	97

O) 4-Arylamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-thione, 5-Methylthio-Abkömmlinge und 4-Arylamino-4,5-dihydro- 1,2,4-triazol-5-one	101
P) 4-Arylamino-1,2,4-triazolium-3-thiolate, 3-Methylthio-Derivate und 4-Arylamino-1,2,4-triazolium-3-olate	105
Q) 1-Arylamino-1,3,4-triazolium-2-aminide	108
Zusammenfassung	110
Literaturverzeichnis	111

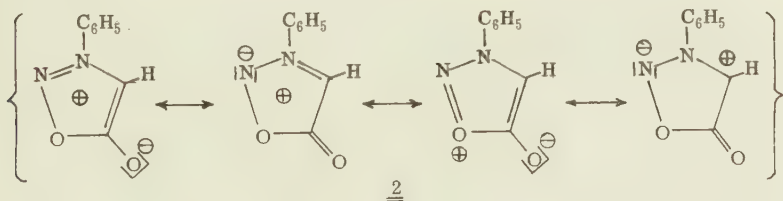
A) Einleitung

Obwohl bereits vor rund 80 Jahren die ersten Vertreter der heute zu den mesoionischen Systemen zählenden Verbindungen synthetisiert wurden, brachte erst das Jahr 1935 eine entscheidende Wende in der Entwicklung dieses Teilgebietes der Heterocylenchemie.

Damals studierten J.C. EARL und A.W. MACKNEY (Lit. 1) in Sydney die Reaktion von Essigsäureanhydrid mit N-Nitroso-N-phenyl-glycin. Nach dem Entdeckungsort als Sydnon bezeichnet, wurde dem Reaktionsprodukt die bicyclische Formel 1 zugeschrieben.

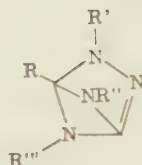


Weitere Untersuchungen (Lit. 2) förderten bald die Allgemeingültigkeit dieses Reaktionsprinzips zutage. 1946 wiesen W. BAKER und W.D. OLLIS (Lit. 3) die Unhaltbarkeit des Strukturvorschlags 1 nach und formulierten N-Phenyl-sydnon als fünf-gliedrigen aromatischen Ring 2, der aber nur mit polaren Grenzstrukturen zu beschreiben ist.

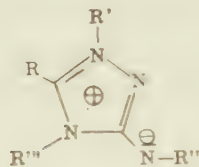
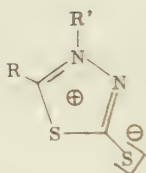


Später fand man, daß A. SCHÖNBERG (Lit. 4) für die erstmals von M. BUSCH dargestellten "Endothio-thiobiazoline" (Lit. 5) und "Endoimino-triazoline" (Lit. 6) bereits im Jahr 1938 ganz entsprechende Strukturen vorgeschlagen hatte.

M. BUSCH:

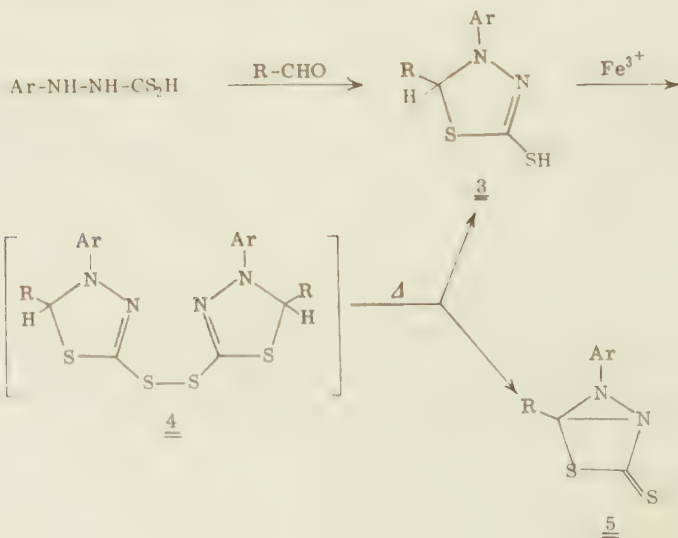


A. SCHÖNBERG:



Von J.C.E. SIMPSON (Lit. 7) wurde zur Charakterisierung sydnonanaloger Verbindungen der Begriff "mesoionisch" und das Symbol $\pm$ vorgeschlagen.

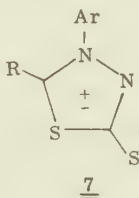
M. BUSCH (Lit. 8) stellte 1895 zum ersten Male Heterocyklen dar, die heute zu den mesoionischen Verbindungen zählen. Bei der Umsetzung von Aryldithiocarbazinsäuren mit Aldehyden bildeten sich 2-Mercapto-4,5-dihydro-1,3,4-thiadiazole 3, die mit Fe^{3+} zu den entsprechenden Disulfiden 4 oxidiert werden konnten. Diese ergaben beim Erhitzen einen neuen Heterocyclus 5 ("Isodithiothiazolin" oder "Endothio-thiothiazolin").



Im Jahre 1903 modifizierte M. BUSCH (Lit. 5) den Strukturvorschlag 5 durch das Formelbild 6.

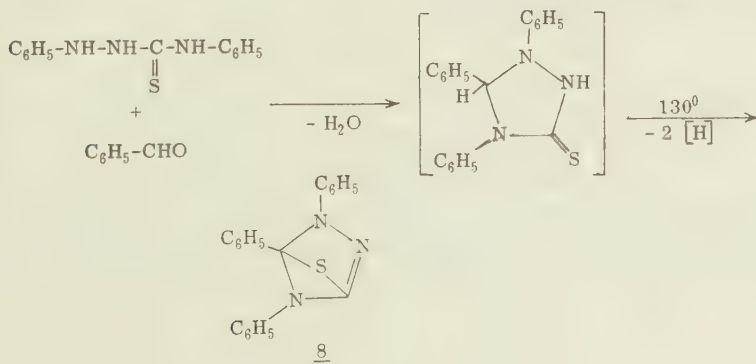


Nach Ersatz der bicyclischen Struktur 6 durch die zwitterionische Formel, A. SCHÖNBERG (Lit. 4) (S. 2) 1938, gelangte man schließlich zur heutigen mesoionischen Formulierung 7 (W. BAKER und W.D. OLLIS) (Lit. 9) 1951.

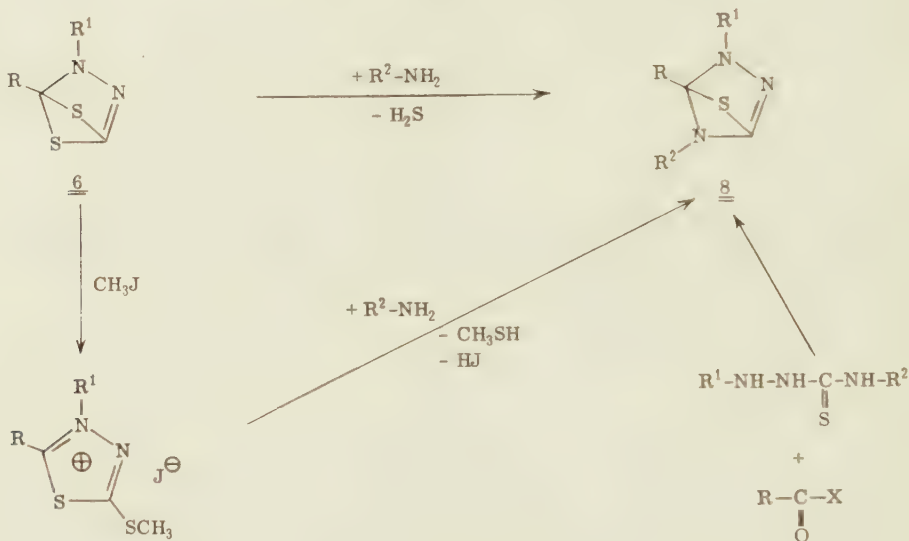


Der Entdeckung der - in heutiger Sicht - mesoionischen 1,2,4-Triazol-3-thione lagen wieder Arbeiten von M. BUSCH (Lit. 8) zugrunde.

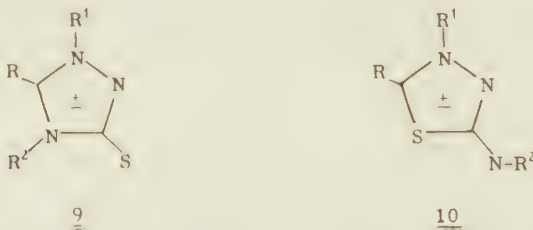
Bei der Reaktion von 1,4-Diphenyl-thiosemicarbazid mit Benzaldehyd entstand bei ca. 130° die als "Triphenyl-endothio-triazolin" bezeichnete Verbindung 8.



Weitere Synthesewege für 8 fand M. BUSCH (Lit. 5) in der Reaktion der sog. "Endothiothiazoline" 6 bzw. deren Jodmethylate mit primären Aminen, sowie der Umsetzung von Thiosemicarbaziden mit Carbonsäurederivaten.

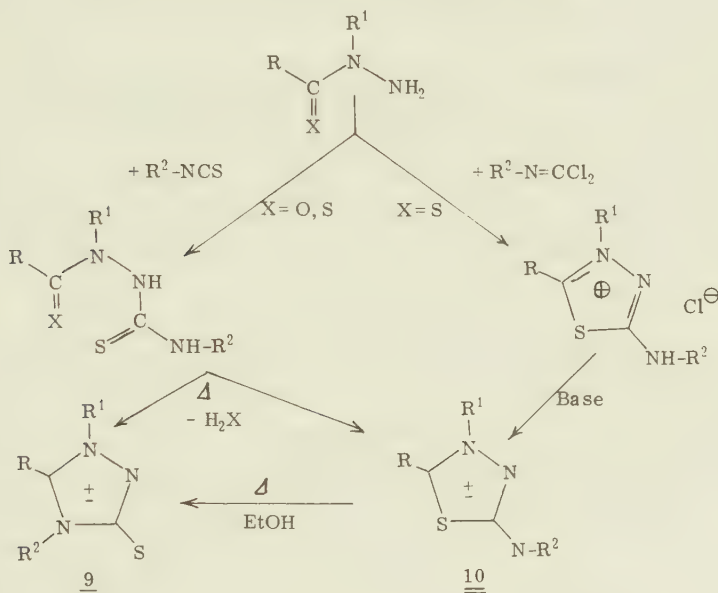


Nach heutigen Strukturvorstellungen gibt es aber nun zwei Möglichkeiten der Formulierung für die Verbindung 8.



Mit Hilfe physikalischer Methoden (Lit. 10) und auf chemischem Wege (Lit. 11, 12) konnte gezeigt werden, daß M. BUSCHs Bicyclen 8 als mesoionische 1,2,4-Triazol-3-thione 9 vorliegen.

Andere Synthesewege sowohl für 1,2,4-Triazolium-3-thiolate 9 als auch für meso-ionische Thiadiazol-aminide 10 wurden erst in jüngster Zeit durch Umsetzung substituierter Hydrazide mit Senfölen (Lit. 12-16) bzw. mit Isocyanid-dichloriden (Lit. 14, 17) erarbeitet.



Bei diesen Reaktionen kommt dem Substituenten R^2 eine entscheidende Rolle zu. Nur mit "elektronenanziehenden" Liganden R^2 wie z.B. der Acyl-, Arylsulfonyl- oder p-Nitrophenyl-funktion gelangte man durch Cyclisierung unter Einbeziehung der CS-Funktion zu stabilen Thiadiazol-aminiden 10.

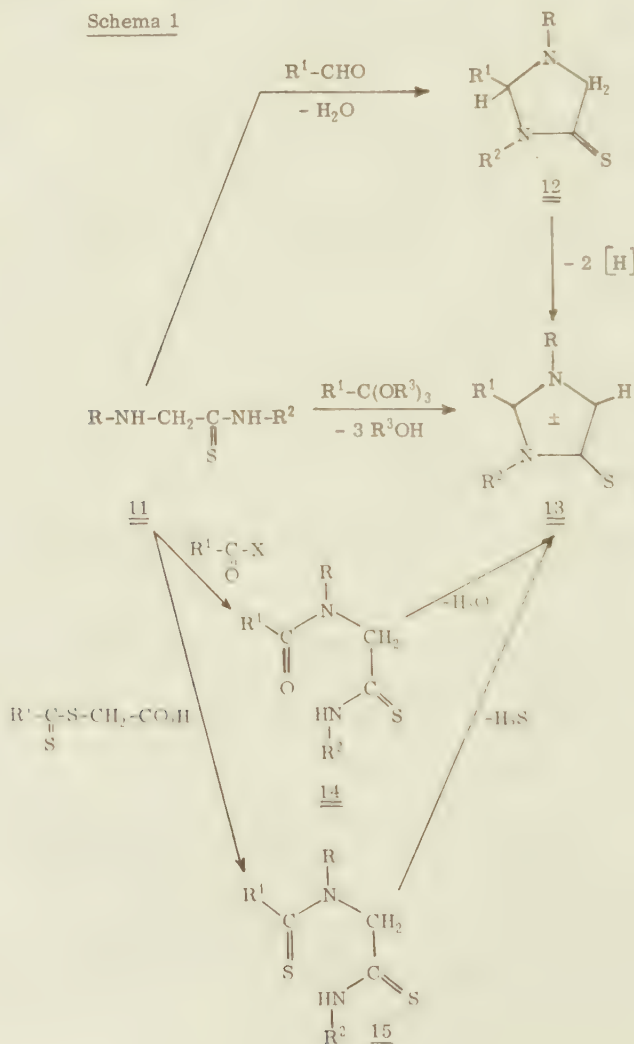
Erschien es da nicht einer Untersuchung wert, die Umsetzung der nur spärlich studierten, an Amin- und Amidfunktion substituierten α -Amino-thioamide 11 (Lit. 18, 19) mit Carbonylverbindungen und Carbonsäurederivaten zu prüfen?

Cyclisierungsversuche mit diesen Reaktionspartnern gab es bisher nur mit α -Amino-thioamiden, die entweder vollkommen unsubstituiert (Lit. 18, 20) oder lediglich in der Aminogruppe substituiert waren (Lit. 21).

So sollte die Reaktion der α -Amino-thioamide 11 mit Aldehyden über die Imidazolidin-4-thione 12 zu den wenig bekannten Imidazolium-4-thiolaten 13 (Lit. 22-25) führen.

Weitere Synthesewege zu den Thiolaten 13 konnten auch in der Umsetzung der α -Amino-thioamide 11 mit Carbonsäurechloriden bzw. Dithiocarbonsäureestern über die Acyl- bzw. Thioacyl-Derivate 14 und 15 sowie der Cyclisierung von 11 mit Orthocarbon-säureestern erwartet werden.

Schema 1



Eine weitere Möglichkeit, Imidazolium-4-thiolate 13 zu synthetisieren, sah man in der Verwendung von α -Amino-dithioestern 16 (Lit. 26-28) als Ausgangsverbindungen.

Diese sollten sich mit Imidchloriden zu den Amidinen 17 umsetzen lassen, die unter Mercaptanabspaltung zu den Thiolaten 13 cyclisieren könnten.

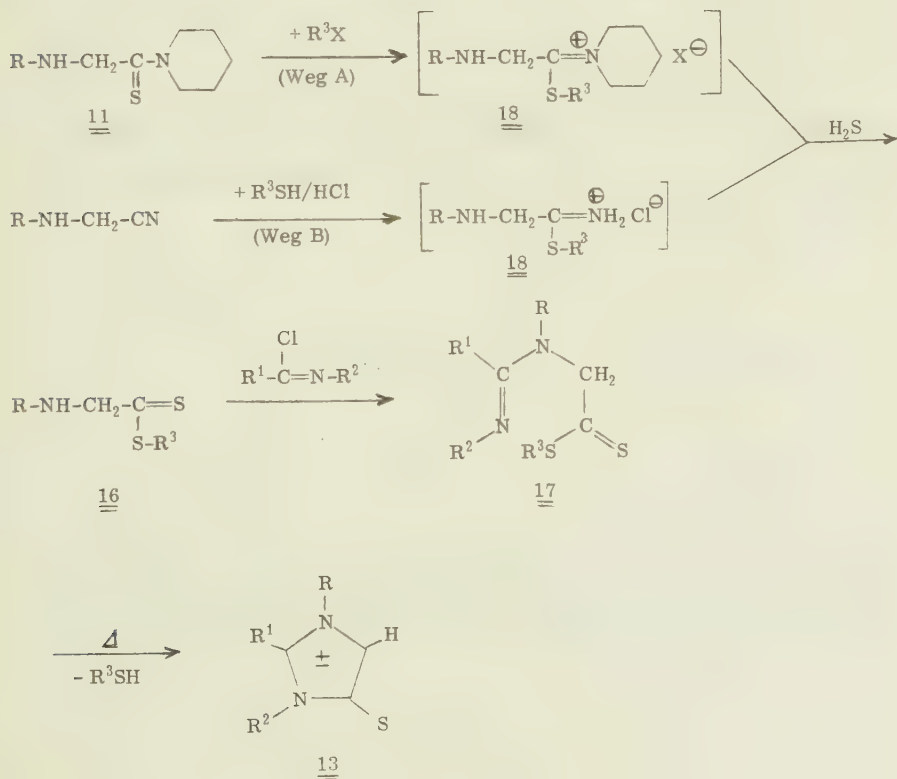
Zur Synthese der α -Amino-dithioester 16 boten sich zwei Methoden an:

Weg A

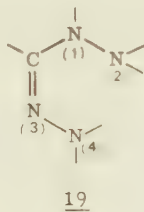
Reaktion von tertiären Thioamiden 11 mit Alkylierungsmitteln zu den Immoniumsalzen 18 und deren Thiohydrolyse mit Schwefelwasserstoff zu 16.

Weg B

Umsetzung von Aminosäurenitrilen (Lit. 29) mit Thiolen/HCl zu den Thioimidoesterhydrochloriden 18, gefolgt von deren Reaktion mit Schwefelwasserstoff zu 16.



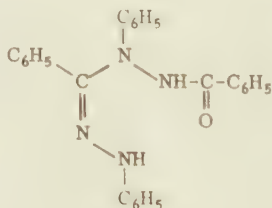
Könnte man für die Chemie der α -Amino-thioamide 11 dank des Vorhandenseins zweier reaktiver Zentren interessante Reaktionen erwarten, so sollte dies in noch stärkerem Umfange für die Hydrazidine oder Hydrazid-hydrazone 19 gelten ⁴⁾.



Hydrazidine gehörten bis vor wenigen Jahren zu den am wenigsten untersuchten Stickstoffderivaten der Carbonsäuren.

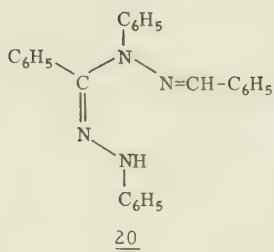
Die meisten der bis dahin bekannten Vertreter erwiesen sich entweder als sehr labil oder waren durch recht spezielle Substituentenmuster "ausgezeichnet". Auch die Ausbeuten vermochten meist nur wenig zu befriedigen.

So erhielten M. BUSCH und H. KUNDER (Lit. 31) bei der Autoxidation von Benzalphenylhydrazin neben anderen Produkten mit sehr geringer Ergiebigkeit das N²-Benzoyl-N¹,N⁴-diphenyl-benzhydrazidin

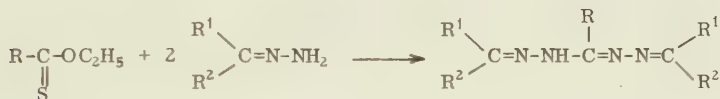


und T. MILLIGAN (Lit. 32) sowie R.B. WOODWARD et al. (Lit. 33) sicherten für einen weiteren Vertreter der Oxidationsprodukte des Benzaldehyd-phenylhydrazons die Struktur 20.

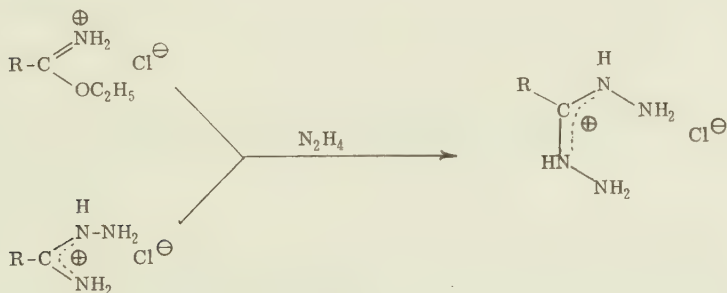
⁴⁾ Bezifferung nach den Regeln der IUPAC (Lit. 30)



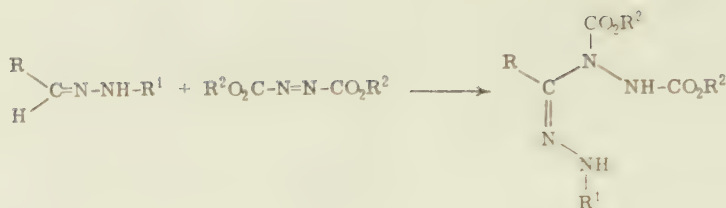
N²,N⁴-Dialkyliden-hydrazidine gingen aus der Reaktion von Hydrazonen mit aliphatischen Thioncarbonsäureestern hervor (Lit. 34).



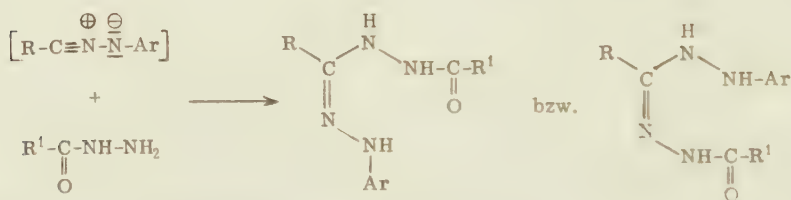
Einen Weg zu einigen Hydrazidiniumsalzen fanden W. OBERHUMMER (Lit. 35) und H. NEUNHOEFFER (Lit. 36) in der Umsetzung von Imidoester- und Amidrazonhydrochloriden mit Hydrazin.



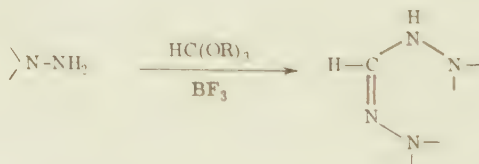
Die Vereinigung von Azodicarbonsäureester mit Aldehyd-hydrazonen lieferte Bisalkoxycarbonyl-hydrazidine (Lit. 37),



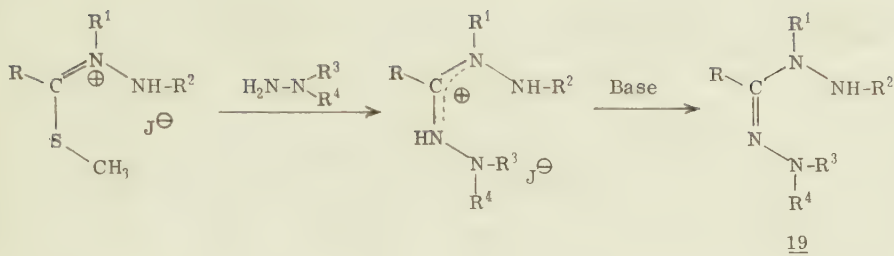
die von Nitriliminen mit Carbonsäurehydraziden 2(4)-Acyl-4(2)aryl-hydrazidine
(Lit. 38)



F.A. NEUGEBAUER (Lit. 39) gelangte durch Umsetzung von N,N-disubstituierten Hydrazinen mit Orthoameisensäureester zu N²,N⁴-tetrasubstituierten Formhydraziden

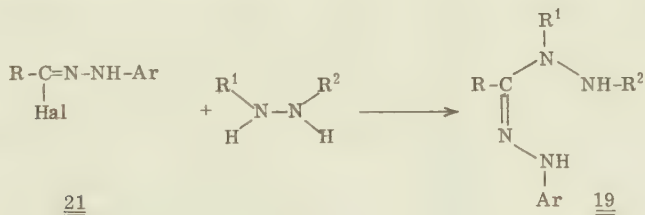


Erst die in jüngster Zeit im Münchener Arbeitskreis durchgeführte Umsetzung von Methylthio-hydrazoniumsalzen mit Hydrazin-Abkömmlingen erwies sich als besonders ergiebiges und bequemes Verfahren zur Bereitung der verschiedensten Hydrazidine 19 (Lit. 40)



Hier sei darauf hingewiesen, daß das Problem der syn/anti-Isomerie noch eingehenderen Studiums bedarf. 19 und alle folgenden Formelbilder mögen in dieser Hinsicht als unverbindlich gelten!

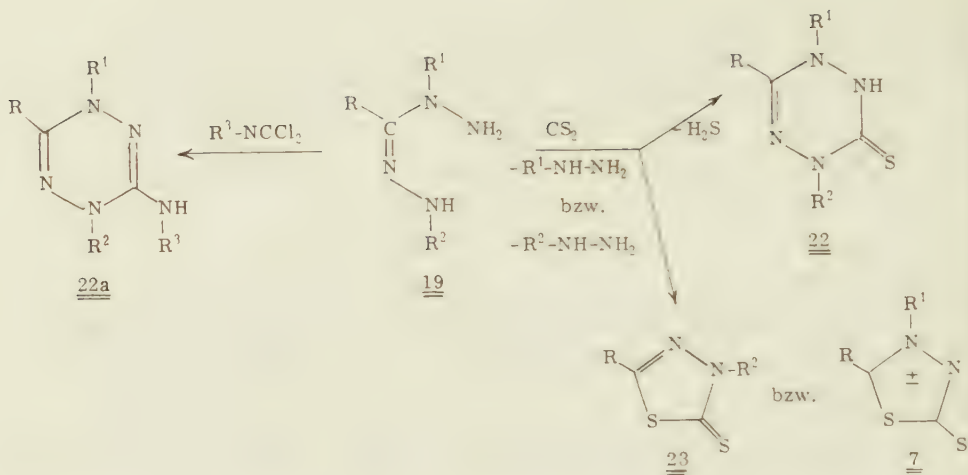
Eine weitere ertragreiche und vielseitige Methode dürfte man auch in der Hydrazinolyse der Hydrazidhalogenide 21 vermuten.



In der Literatur waren bis jetzt nur wenige Beispiele dieses Reaktionstyps bekannt, die außerdem nur zu N²,N⁴- (Lit. 38) oder lediglich N⁴-substituierten Hydraziden führten (Lit. 41-44).

Untersuchungen im Münchener Laboratorium zeigten, daß N¹,N⁴-disubstituierte Hydrazidine 19 bei Cyclisierungen meist mit der N²- und N⁴-Funktion unter Bildung von Tetrazin- oder Thiadiazol-Derivaten reagieren.

So führte die Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff entweder zu Dihydro-s-tetrazin-3-thionen 22 oder zu 1.3.4-Thiadiazolin-5-thionen 23 bzw. 1.3.4-Thiadiazolium-2-thiolaten 7. Mit Isocyanid-dichloriden erhielt man dagegen stets 3-Amino-dihydro-s-tetrazine 22a (Lit. 45).



Es erschien daher lohnend, den Einfluß des Substituenten R² bei Ringschlußreaktionen der Hydrazidine 19 einer genaueren Prüfung zu unterziehen. So sollte durch "elektro-nenanziehende" Reste R² die Nucleophilie der N⁴-Funktion erheblich herabgesetzt und eine Fünfringbildung unter Einbeziehung der N³-Stellung bevorzugt werden.

Hauptziel vorliegender Arbeit war die Darstellung von α-Amino-thioamiden sowie von Hydrazidinen nach dem oben skizzierten "Hydrazidhalogenid-Verfahren" und die Verwendung beider Verbindungsklassen als Startkomponenten bei der Erschließung neuer Synthesewege für heterocyclische Ringsysteme.

B) Darstellung und Reaktionen von α-Amino-thioamiden

1) Synthese der α-Amino-thioamide 11

Als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der α-Amino-thioamide 11 dienten die α-Amino-carbonsäureamide 24. Zu diesen gelangte man durch zweistufige Reaktion von Chloracetylchlorid mit zwei Äquivalenten Amin (Lit. 46).

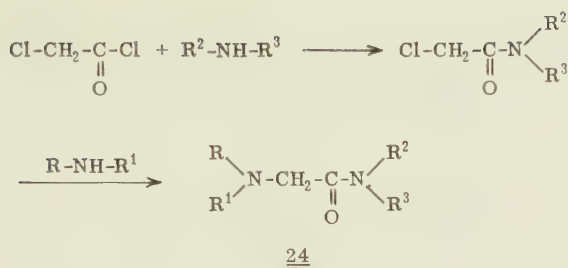


Tabelle 1 α -Amino-carbonsäureamide 24 aus Chloracetylchlorid und Aminen

R	R ¹	R ²	R ³	Formel	Ausbeute % (über beide Stufen)
* CH ₃	H	CH ₃	H	<u>24a</u>	47
CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	<u>24b</u>	70
CH ₃	H	(CH ₂) ₅		<u>24c</u>	86
C ₆ H ₅	H	H	H	<u>24d</u>	55
C ₆ H ₅	H	CH ₃	H	<u>24e</u>	71
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	<u>24f</u>	68
C ₆ H ₅	H	(CH ₂) ₅		<u>24g</u>	60
C ₆ H ₅	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂		<u>24h</u>	72
p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	<u>24i</u>	95
(CH ₂) ₅		C ₆ H ₅	H	<u>24k</u>	94
(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂		(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂		<u>24l</u>	90

* Als Hydrochlorid

Vor der Thionierung der Amide 24 (R¹=H) erwies sich meist die Blockierung der Aminofunktion durch Umsetzung mit Chlorameisensäure-benzylester als zweckmäßig (Weg A).

Die so erhaltenen N-Carbobenzoxy-aminosäureamide 25 wurden dann mit P₄S₁₀ in siedendem Methylenchlorid in die entsprechenden N-Carbobenzoxy-amino-thioamide 26 übergeführt, die mitunter ölig anfielen.

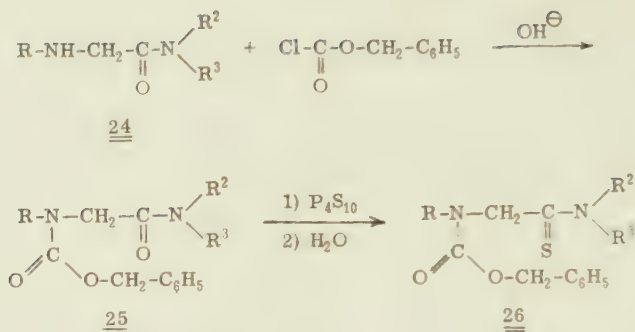
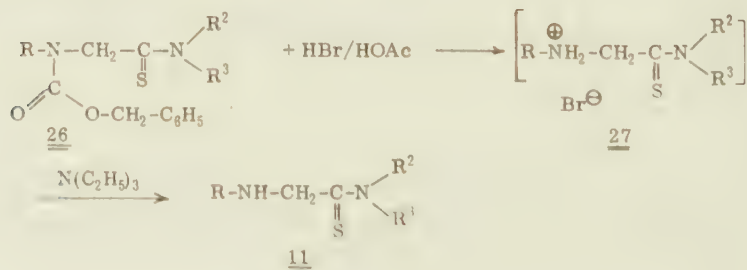


Tabelle 2 N-Carbobenzoxy-aminosäureamide 25
und N-Carbobenzoxy-aminothioamide 26

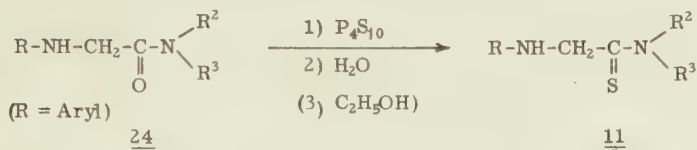
R	R ²	R ³	Formel	Ausbeute %	Formel	Ausbeute %
CH ₃	C ₆ H ₅	H	<u>25a</u>	73	<u>26a</u>	Öl
C ₆ H ₅	CH ₃	H	<u>25b</u>	90	<u>26b</u>	52
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	<u>25c</u>	73	<u>26c</u>	65

Die Abspaltung der Schutzgruppe gelang durch Umsetzung mit Bromwasserstoff/Eis-essig (Lit. 47, 48). Die α-Amino-thioamid-hydrobromide 27 wurden dann mit Tri-äthylamin zu den Thioamiden 11 deprotoniert.



Ohne vorherige Carboxybenzylieung konnten die Aminosäure-amide 24f, 24g, 24h und 24i direkt mit P₄S₁₀ umgesetzt werden (Weg B).

Während 24g und 24h nach dem Zersetzen mit Wasser sofort die gewünschten Thioamide lieferten, erhielt man bei 24f und 24i ein vermutlich phosphorhaltiges Primärprodukt, das in siedendem Äthanol in das Amino-thioamid 11 überging.



Die Bildung recht stabiler phosphorhaltiger Reaktionsprodukte ist keineswegs ungewöhnlich. Hier sei nur an die Darstellung von Benz-phenylhydrazid-chlorid aus Benzoyl-phenylhydrazin und Phosphorpentachlorid erinnert, bei der sich eine "Phenolyse" als notwendig erwies (Lit. 49-51).

Tabelle 3 α -Amino-thioamid-hydrobromide 27 und
 α -Amino-thioamide 11 aus 27 (Weg A) oder 24 (Weg B)

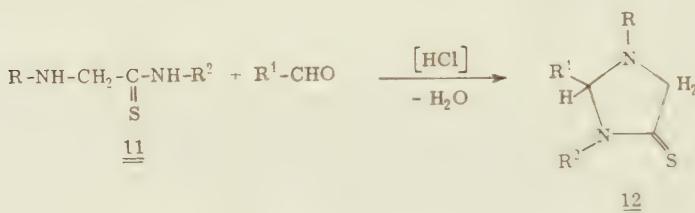
R	R ²	R ³	Formel	Ausbeute %	Formel	Ausbeute %	Methode
CH ₃	C ₆ H ₅	H	<u>27a</u>	33			
C ₆ H ₅	CH ₃	H	<u>27b</u>	98	<u>11a</u>	89	A
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	<u>27c</u>	99		89	A
					<u>11b</u>		
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H				41	B
C ₆ H ₅	(CH ₂) ₅				<u>11c</u>	54	B
C ₆ H ₅	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂				<u>11d</u>	88	B
p-CH ₃ -C ₆ H ₄	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H			<u>11e</u>	38	B

Jeder Deprotonierungsversuch von 27a endete mit Verharzung.

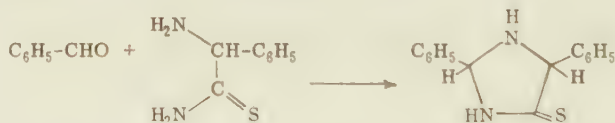
II) Reaktionen der α -Amino-thioamide 11

1. Mit Aldehyden zu Imidazolidin-4-thionen 12

Setzte man α -Amino-thioamide 11 ($R^1 = R^3 = H$) bei Raumtemperatur mit aliphatischen oder aromatischen Aldehyden in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure um, so erhielt man in hohen Ausbeuten trisubstituierte Imidazolidin-4-thione 12.



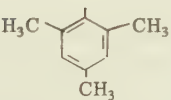
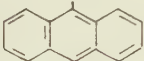
Bis jetzt fanden sich in der Literatur nur 2,5-substituierte Imidazolidin-4-thione beschrieben. So setzte z.B. K. ABE (Lit. 20) α -Phenyl- α -amino-thioessigsäureamid mit Benzaldehyd zum 2,5-Diphenyl-Abkömmling um.



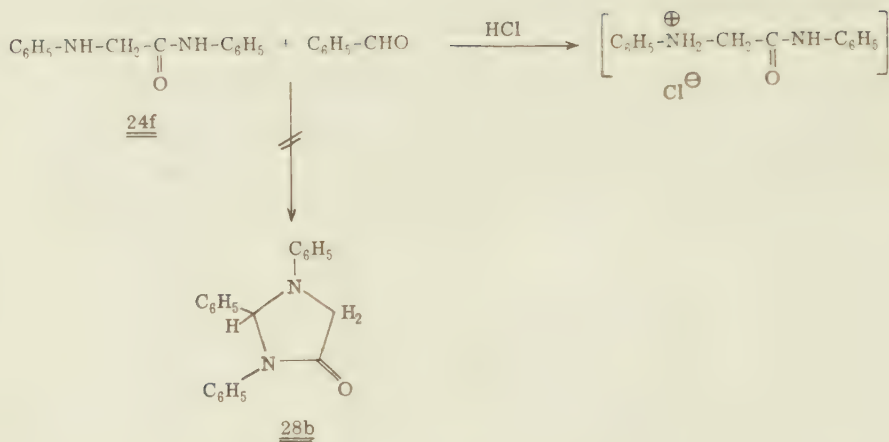
Eine Übersicht über die gebräuchlichen Synthesewege für 2,5-substituierte Imidazolidin-4-thione veröffentlichte F. ASINGER (Lit. 52), so daß hier nicht weiter darauf eingegangen zu werden braucht.

Während bei aliphatischen Aldehyden die Kondensation zu den Imidazolidin-4-thionen 12 prinzipiell bereits ohne Säurezusatz möglich war (12 c und 12 d seien etwa als Beispiel erwähnt), erwies sich bei den aromatischen Carbonylverbindungen die Protonenkatalyse (O-Protonierung) als unabdingbar; so wurde z.B. bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf N-Phenyl-thioglycin-anilid (11 b) in Abwesenheit von Salzsäure keinerlei Umsetzung beobachtet.

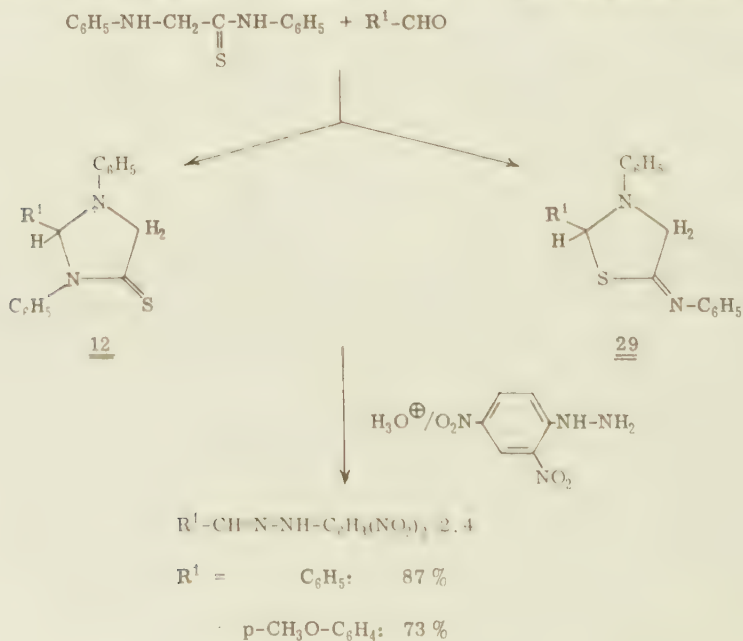
Tabelle 4 Imidazolidin-4-thione 12 aus α -Amino-thioamiden 11 und Aldehyden

R	R ¹	R ²	Formel	Ausbeute %
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	<u>12a</u>	48
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	<u>12b</u>	48
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	<u>12c</u>	79
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	<u>12d</u>	75
C ₆ H ₅	CH ₃ -CH ₂	C ₆ H ₅	<u>12e</u>	75
C ₆ H ₅	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂	C ₆ H ₅	<u>12 f</u>	51
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	<u>12g</u>	80
C ₆ H ₅	p-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	<u>12h</u>	60
C ₆ H ₅	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	<u>12 i</u>	77
C ₆ H ₅	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	<u>12k</u>	83
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -CH=CH	C ₆ H ₅	<u>12l</u>	58
C ₆ H ₅		C ₆ H ₅	<u>12m</u>	92
C ₆ H ₅		C ₆ H ₅	<u>12n</u>	79
C ₆ H ₅		C ₆ H ₅	<u>12o</u>	68
C ₆ H ₅		C ₆ H ₅	<u>12p</u>	69

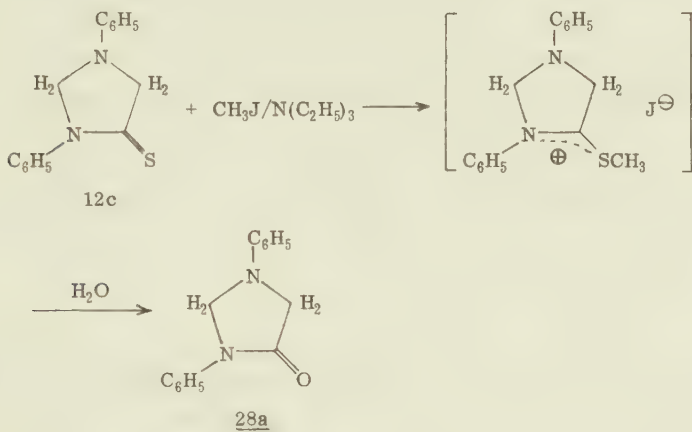
Des weiteren war die Umsetzung auf die α -Amino-thioamide beschränkt. Die Reaktion von N-Phenyl-glycin-anilid (24 f) mit Benzaldehyd in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure führte nicht zum Imidazolidin-4-on 28b, sondern erbrachte nur das Hydrochlorid von 24 f



Bei der strukturellen Klärung der Kondensationsprodukte von 11 mit Carbonylverbindungen galt es zwischen den beiden Möglichkeiten 12 und 29 zu unterscheiden. Die hydrolytische Spaltung unter Heraustrennung der Aldehydkomponente konnte natürlich keinesfalls als Argument gegen die Thiazolidin-5-imin-Struktur 29 gewertet werden.

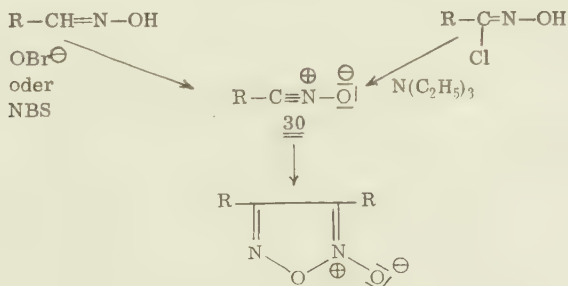


Dagegen führte die Reaktion von 12c mit Methyljodid/Triäthylamin in wäßrigem Alkohol unter Hydrolyse des intermediär gebildeten Imidazolidiniumsalzes zum Imidazolidin-4-on 28a, was nur mit der Thionstruktur 12 für die Startkomponente vereinbar ist.



Eine klare Aussage ließ auch die Reaktion der fraglichen Heterocyklen mit Nitriloxiden 30 erwarten.

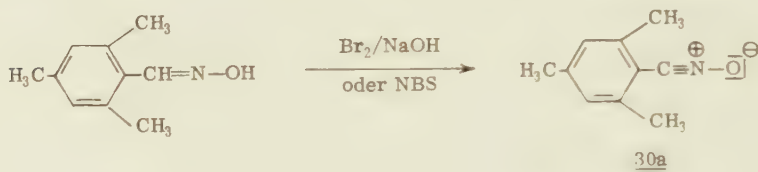
Zu Nitriloxiden 30 (Lit. 53), 1,3-Dipolen vom "Propargyl-Allenyl-Typ" (Lit. 54) gelangt man normalerweise durch Dehydrohalogenierung von Hydroxamsäurechloriden, sowie neuerdings auch direkt durch Umsetzung von Aldoximen mit Hypobromit (Lit. 55) oder N-Brom-succinimid (Lit. 56).



In präparativer Hinsicht recht nachteilig ist die ausgeprägte Tendenz der meisten Nitriloxide, spontan zu Furoxanen zu dimerisieren.

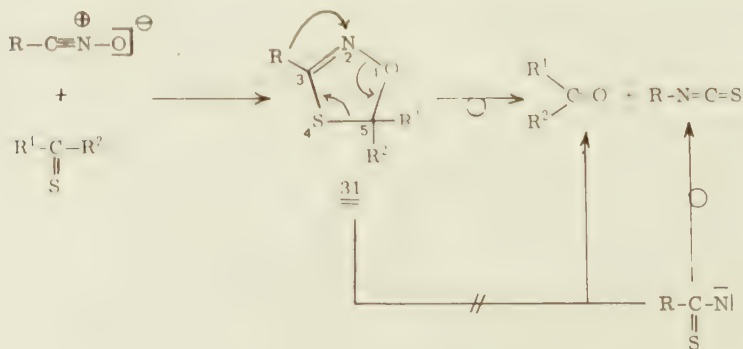
Durch "sterische Stabilisierung", d.h. Einführung von sperrigen Substituenten in die o,o'-Stellung aromatischer Nitriloxide gelingt es, diese Dimerisierung zu verhindern (Lit. 55).

Als stabiler und damit lagerfähiger, trotzdem aber sehr reaktionsfähiger 1,3-Dipol dieses Typs hat sich 2,4,6-Trimethyl-benzonitriloxid 30a sehr gut bewährt.

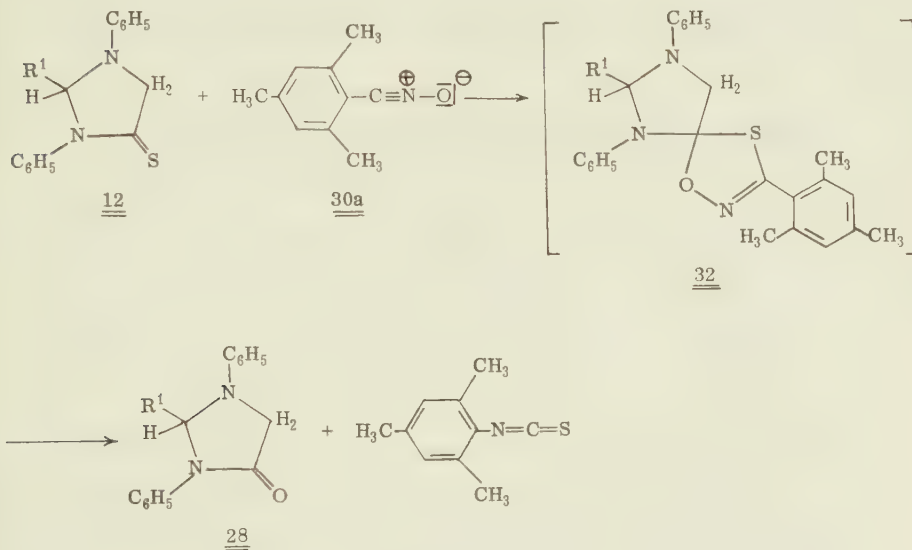


Nitriloxide vereinigen sich leicht und in guten Ausbeuten mit Thiocarbonylverbindungen zu 1,4,2-Oxathiazolen 31. Letztere zerfallen bei 70°-150°, manche, besonders die 5-aminosubstituierten Vertreter bereits bei Raumtemperatur, in Isothiocyanate und die den eingesetzten Thiocarbonylverbindungen entsprechenden Oxo-Abkömmlinge (Lit. 57).

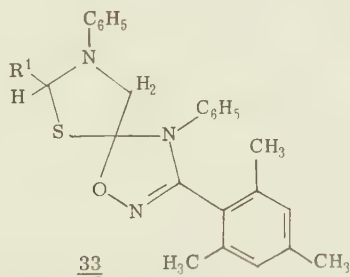
Der zum Senföl führenden Umlagerung dürfte eine mit der Ablösung der Carbonylverbindung synchrone Wanderung des Liganden in Stellung 3 an den Stickstoff zugrunde liegen. Eine Thionoazen-Zwischenstufe erscheint unwahrscheinlich, da bis jetzt keine Abfangprodukte erhalten wurden (Lit. 57).



Bei der Umsetzung der Imidazolidin-4-thione 12 (deren Struktur es zu beweisen galt) mit 30a waren die Spiroheterocyklen 32 in keinem Falle faßbar. Schon unter milden Bedingungen erfolgte Zerfall in Mesitylsenföl und die Imidazolidin-4-one 28



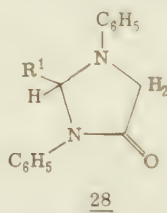
Diese Reaktionsfolge bedeutete den endgültigen Beweis für die "Thionstruktur" der Verbindungen 12; aus der Reaktion des Nitriloxids mit Thiazolidin-anilen 29 sollten allenfalls Cycloaddukte des Typs 33 hervorgehen.

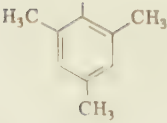


Bequeme Durchführbarkeit und befriedigende Ausbeuten sollten die Darstellung von 1,2,3-trisubstituierten Imidazolidin-4-onen 28 aus α -Amino-thioamiden 11 über Imidazolidin-4-thione 12 zu einer mitunter auch präparativ interessanten Reaktion machen.

In der Literatur war bis dahin nur ein Verfahren zur Synthese des Ringsystems 28 bekannt (Lit. 58).

Tabelle 5 Imidazolidin-4-one 28 aus Imidazolidin-4-thionen 12 und 2,4,6-Trimethyl-benzonitriloxid (30a)

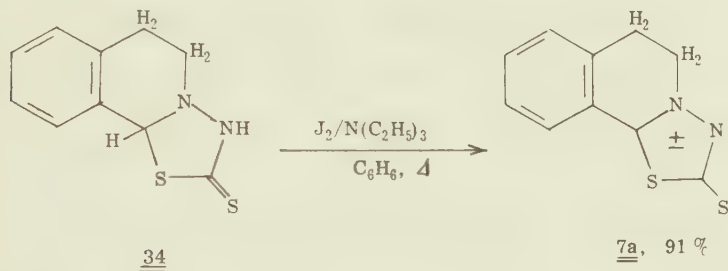


R ¹	Formel	Ausbeute %
C ₆ H ₅	<u>28b</u>	67
p-Cl-C ₆ H ₄	<u>28c</u>	71
p-CH ₃ -C ₆ H ₄	<u>28d</u>	67
p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	<u>28e</u>	78
	<u>28f</u>	71
	<u>28g</u>	83
	<u>28h</u>	79
	<u>28i</u>	70

2. Versuche zur Darstellung von Imidazolium-4-thiolaten 13

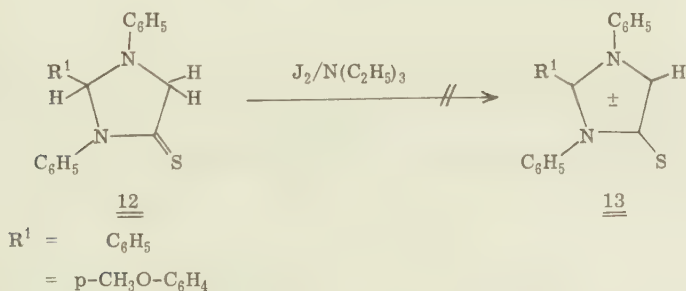
a) Durch Dehydrierung von Imidazolidin-4-thionen 12

Im Münchener Arbeitskreis wurde durch Dehydrierung des Thiadiazolidin-thion-Derivats 34 mit Jod/Triäthylamin (Lit. 59) die entsprechende mesoionische Verbindung 7a erhalten.

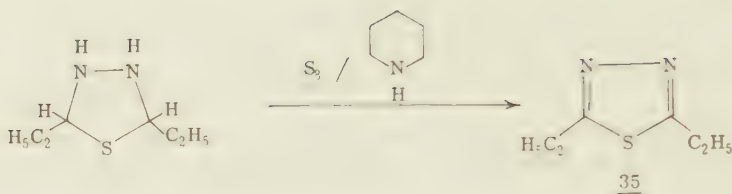


Auf gleichem Wege sollte man von den Imidazolidin-4-thionen 12 zu den Imidazolium-4-thiolaten 13 gelangen.

Eine erfolgreiche Umsetzung konnte jedoch auch durch Variation der Reaktionsbedingungen nicht herbeigeführt werden. Stets isolierte man nur unverändertes Ausgangsmaterial.



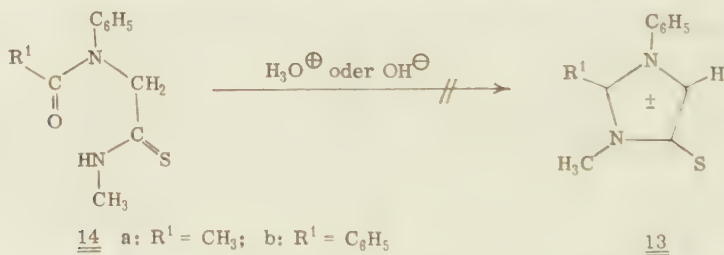
Auch ein Dehydrierungsversuch mit Schwefel/Piperidin, wie von K. RÜHLMANN (Lit. 60) zur Darstellung des Thiadiazols 35 aus der entsprechenden gesättigten Verbindung angewandt, schlug bei den Imidazolidin-4-thionen fehl.



b) Cyclisierung von α -Acyl- bzw. α -Thioacyl-amino-thioamiden

Wie vorstehend beschrieben, blieben Versuche, die Imidazolidin-4-thione 12 zu den Thiolaten 13 zu dehydrieren, ohne Erfolg.

Einen weiteren Weg zur Bereitung von 13 sah man in der säure- oder basenkatalysierten Cyclisierung der α -Acylamino-thiocarbonsäure-amide 14, die aus 11 und Carbonsäurechloriden in guten Ausbeuten zugänglich waren. Eine Reihe von Versuchen, den Ringschluß zu bewerkstelligen (s. Experimenteller Teil) blieb jedoch ohne Erfolg.



Wesentlich erfolgreicher gestaltete sich die Umsetzung des Thiosarkosin-anilids (27a) mit Dithiocarbonsäureestern/Base. Die α -Thioacyl-thiosarkosin-anilide 15 waren nicht isolierbar und gingen bereits unter den Herstellungsbedingungen spontan in die Imidazolium-4-thiolate über.

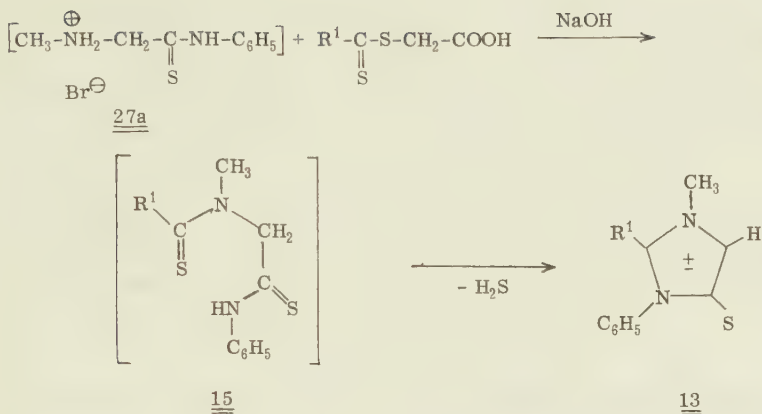


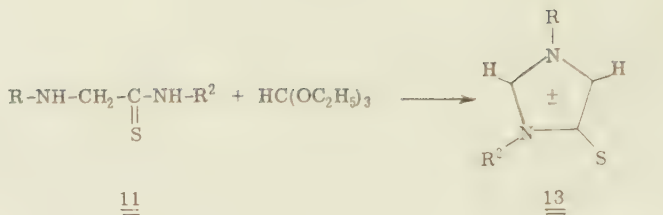
Tabelle 6 Imidazolium-4-thiolate 13 aus Thiosarkosin-anilid(27 a) und Dithiocarbonsäureestern

R ¹	Formel	Ausbeute %
C ₆ H ₅	<u>13a</u>	34
p-Cl-C ₆ H ₄	<u>13b</u>	41
p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	<u>13c</u>	30
m-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>13d</u>	48

Es erscheint wahrscheinlich, daß sich die Ausbeuten durch Aufsuchen der optimalen Reaktionsbedingungen noch steigern lassen. Das Verfahren wurde bis jetzt nur mit dem N-Methyl-thioamid-Derivat 27a erprobt. Es ist anzunehmen, daß — gegebenenfalls unter Verwendung der aktiveren Thioaroyl-chloride — auch andere Amino-thioamide erfolgreich eingesetzt werden können.

c) Imidazolium-4-thiolate 13 aus α-Amino-thioamiden 11
und Orthoameisensäureester

Zu den disubstituierten Imidazolium-4-thiolaten 13 e - g gelangte man durch Cyclisierung der α-Amino-thioamide mit Orthoameisensäure-triäthylester bei 100-110°C (Lit. 24).



	R	R ²	Ausbeute %
e:	C ₆ H ₅	CH ₃	93 %
f:	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	89 %
g:	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	81 %

Die Cyclisierungsreaktion blieb aber auf den Orthoameisensäureester beschränkt. Versuche mit anderen Orthoestern führten nur zu schwarzen Schmierern.

d) Reaktionen der Imidazolium-4-thiolate

Wie die meisten mesoionischen Thione (Lit. 61-64) ließen sich auch die Imidazolium-4-thiolate 13 sehr leicht alkylieren. Mit Methyljodid erhielt man bereits bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten 4-Methylthio-imidazoliumsalze 36

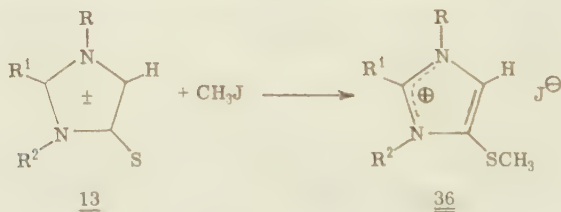


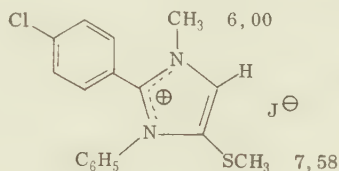
Tabelle 7 4-Methylthio-imidazolium-jodide 36 aus Imidazolium-4-thiolaten 13 und Methyljodid

R	R ¹	R ²	Formel	Ausbeute %
CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	<u>36a</u>	97
C ₆ H ₅	H	CH ₃	<u>36b</u>	90
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	<u>36c</u>	96
p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	<u>36d</u>	72

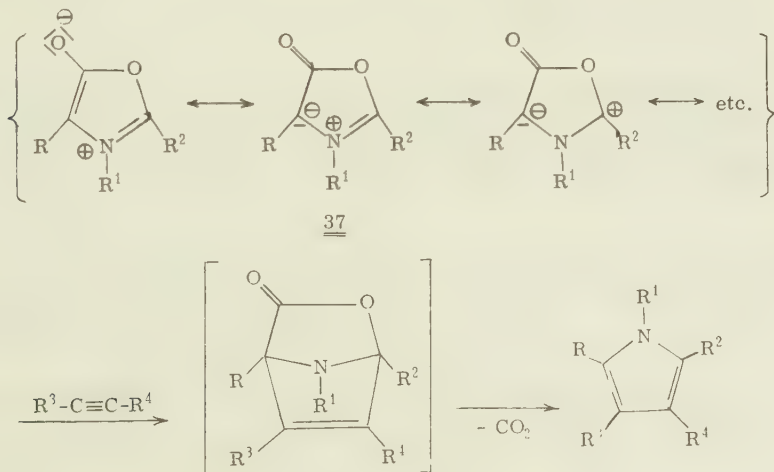
Das NMR-Spektrum von 36a in CDCl_3 zeigt für die SCH_3 -Gruppe und die N-CH_3 -Funktion je ein Singulett bei τ 7,58 und τ 5,98, Diese Daten sind mit dem Strukturvorschlag 36 voll in Einklang.

G. KJELLIN und J. SANDSTRÖM (Lit. 65) fanden, daß sich die SCH_3 -Signale von Methylthio-azolen von denen der analogen N-Methyl-Derivate generell durch eine Verschiebung um 0,7-1,0 ppm nach höherem Feld unterscheiden.

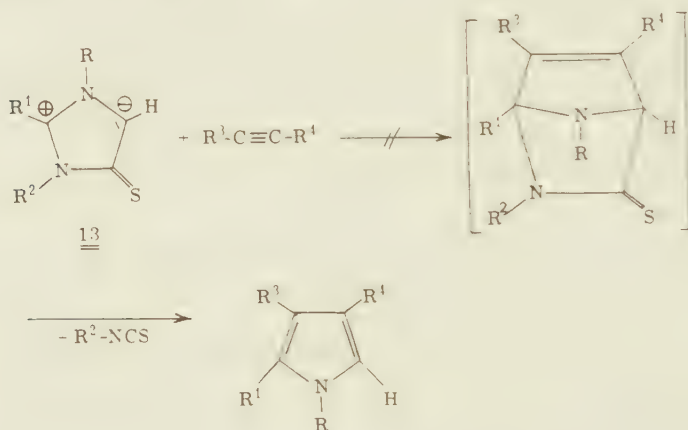
Zum Vergleich seien die NMR-Daten eines trisubstituierten 4-Methylthio-imidazolium-jodids angeführt, das von K.T. POTTS und D.N. ROY (Lit. 22) dargestellt wurde (τ -Werte, TMS als interner Standard).



Eine Reihe mesoionischer Heterocyklen, wie z.B. Sydnone (Lit. 66) oder Thiazolium-4-oxide (Lit. 67) konnten als 1,3-Dipole bei Cycloadditionen eingesetzt werden. Als besonders aktive Vertreter erwiesen sich die Oxazolium-5-oxide 37 (Lit. 68). Wurden diese sog. "Münchnone" etwa mit Carbonestern der Acetylenreihe bei 0° - 70° umgesetzt, so entstanden unter Kohlendioxidabgabe N-substituierte Pyrrole in ausgezeichneten Ausbeuten.



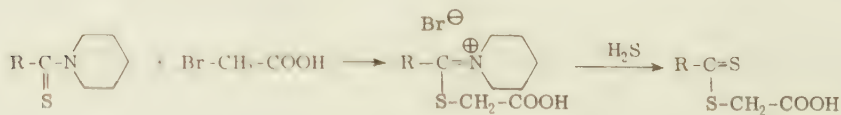
In ähnlicher Weise könnten möglicherweise auch die Imidazolium-4-thiolate 13 mit Alkinen unter Eliminierung von Senföhl reagieren. Ein Arylisocyanat als "austretende Gruppe" beobachteten z.B. K.T. POTTS und S. HUSAIN (Lit. 69) bei Cycloadditionen mesoionischer 1.2.3-Triazolium-4-olate.



Im Experiment jedoch erbrachte weder eine Variation des Dipolarophils noch die Änderung der Reaktionsbedingungen irgendeinen Erfolg. Man erhielt stets nur dunkle Schmierungen oder aber die unveränderten Ausgangsverbindungen.

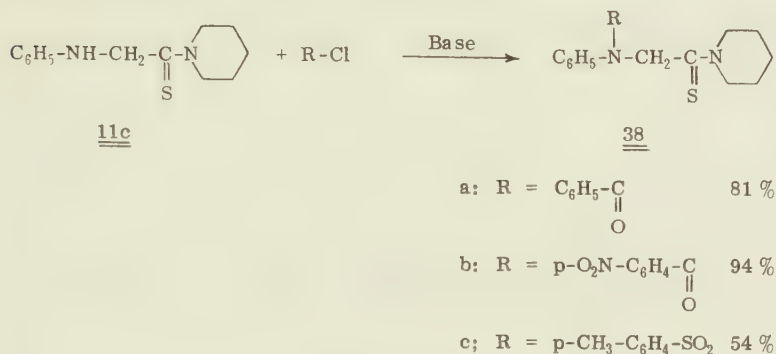
3. Versuche zur Darstellung von α -Amino-dithioestern

Durch Reaktion von Thiopiperididen mit Bromessigsäure erhielten K.A. JENSEN und C. PEDERSEN (Lit. 70) S-Carboxymethyl-thiopiperididum-bromide, deren Thiohydrolyse in guten Ausbeuten Dithioester lieferte.

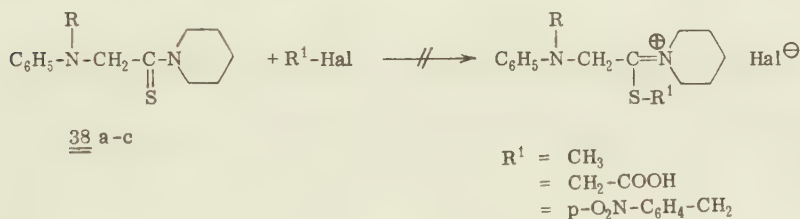


Diese Reaktionsfolge sollte auch auf N-Phenyl-thioglycin-piperidid (11c) übertragbar sein (Weg A).

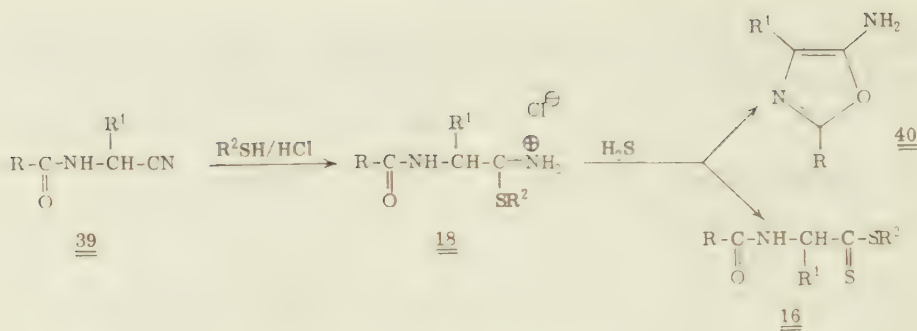
Um eine Alkylierung der Thionfunktion zu sichern, wurde die Aminogruppe von 11c durch Reaktion mit Carbonsäurechloriden oder p-Toluolsulfonsäurechlorid blockiert.



Alle Versuche, nun zu S-Alkyl-thioglycin-piperididiums Salzen zu gelangen, zeitigten jedoch keinen Erfolg; man erhielt nur braune bis schwarze Schmierer.

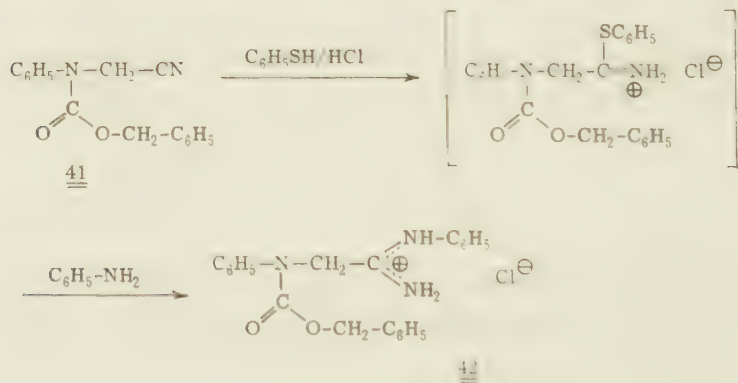


Für die Vereinigung von α -Acylamino-nitrilen 39 mit Thiolen in Gegenwart von Chlorwasserstoff zu den Imidothioester-hydrochloriden 18 und deren Umsetzung mit Schwefelwasserstoff verzeichnet die Literatur je nach den Substituenten in α -Stellung zwei Reaktionswege:

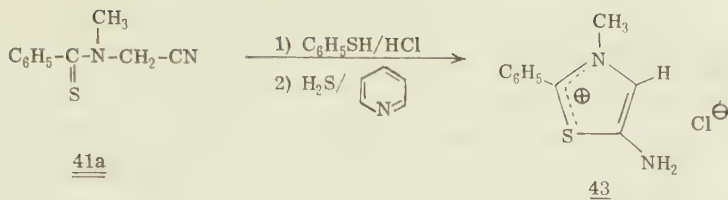


Nur bei $\text{R}^1 = \text{H}$ führte die Reaktion in bescheidenen Ausbeuten zu α -Acylamino-dithioestern 16 (Lit. 26-28), sonst erfolgte Ringschluß zu 5-Amino-oxazolen 40 (Lit. 27, 28).

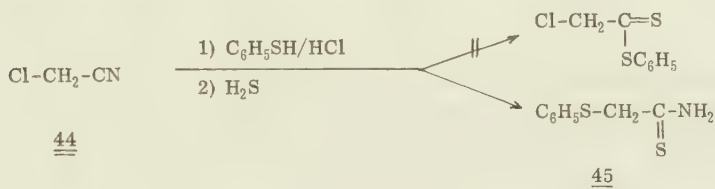
Bei der Reaktion von N-Phenyl-N-carbobenzoxy-glycinnitril (41) mit Thiophenol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (Weg B) ließ sich aber kein kristallines Produkt fassen. Setzte man das ölige Rohmaterial in einem Testversuch mit Anilin um, so erhielt man in lediglich 20proz. Ausbeute das Amidiniumsalz 42.



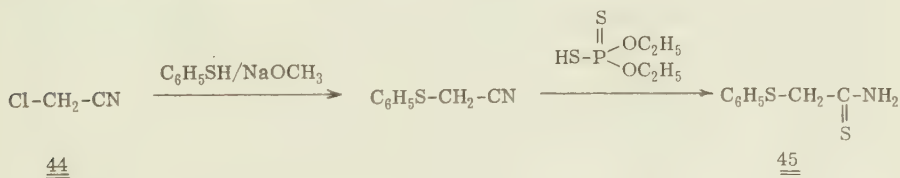
N-Thiobenzoyl-sarkosinnitril (41a), das durch Reaktion von Sarkosinnitril-sulfat mit Dithiobenzoesäure-carboxymethylester zugänglich ist, lieferte nach aufeinanderfolgender Einwirkung von Thiophenol, Chlorwasserstoff und H_2S 5-Amino-3-methyl-2-phenylthiazolium-chlorid (43).



Auch die Verwendung von Chloracetonitril (44) führte nicht zum gewünschten Reaktionsprodukt. Die Umsetzung mit Thiophenol/Chlorwasserstoff und dann mit H₂S sollte Chlor-dithioessigsäure-phenylester liefern. Im Experiment erhielt man aber statt des gewünschten Dithioesters lediglich Phenylthio-thioglycin-amid (45).



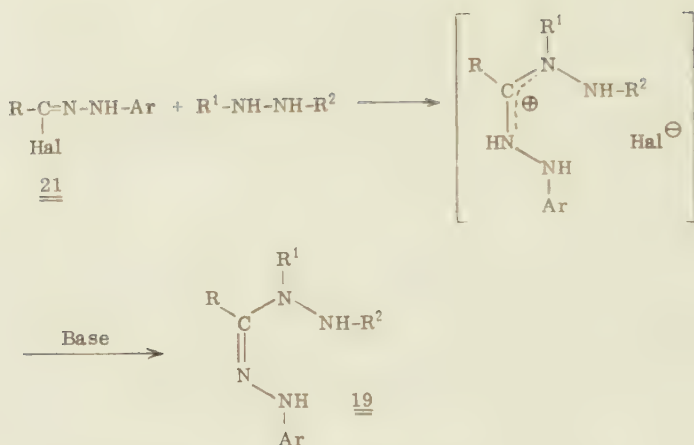
Die Struktur 45 konnte durch unabhängige Synthese gesichert werden. Die Reaktion von Chloracetonitril (44) mit Thiophenol und Natriummethylat erbrachte Phenylthio-acetonitril (Lit. 71). Die Thionierung gelang mit Dithiophosphorsäure-O,O'-diäthylester (Lit. 72) und Chlorwasserstoff.



C) Darstellung und Reaktionen der Hydrazidine 19

I) Synthese von Hydrazidinen 19

Wie schon in der Einleitung kurz erwähnt, sollte die Hydrazinolyse von Hydrazid-halogeniden 21 einen guten und ergiebigen Weg zur Herstellung von Hydrazidinen 19 darstellen.



Manche der benötigten Hydrazidhalogenide 21 waren durch direkte Bromierung der Aldehyd-hydrazone 46 zugänglich (Weg A) (Lit. 44, 73).



Bei Benzyliden-phenylhydrazin (46a) wurde dabei gleichzeitig der aromatische Ring der Hydrazinkomponente in 2.- und 4-Stellung bromiert.

Ein bekanntes Syntheseprinzip für Hydrazidhalogenide 21 stellt auch die Umsetzung von Carbonsäurehydraziden 47 mit Phosphorpentachlorid dar (Weg B) (Lit. 50, 51, 74).

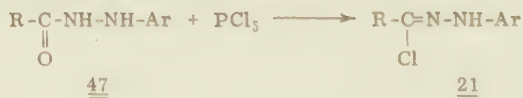
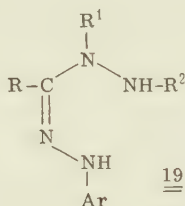


Tabelle 8 Hydrazidhalogenide 21

Weg A				Weg B			
R	Ar	Formel	Ausbeute %	R	Ar	Formel	Ausbeute %
CH ₃	2.4(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	<u>21a</u>	55	C ₆ H ₅	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>21c</u>	82
C ₆ H ₅	2.4(Br) ₂ C ₆ H ₃	<u>21b</u>	61	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>21d</u>	79

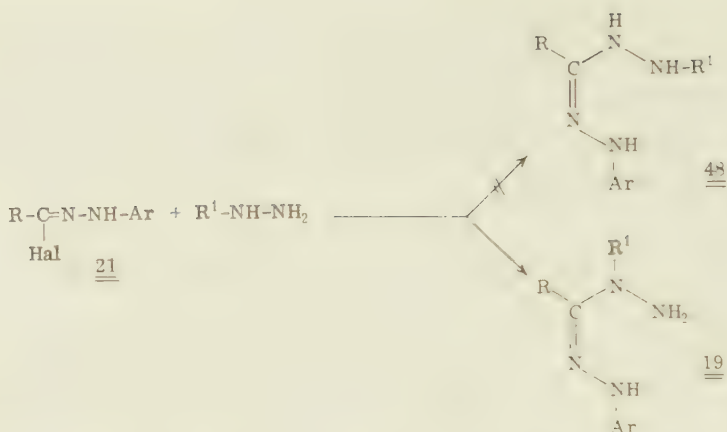
Die auf einem der beiden Wege erhaltenen Hydrazidhalogenide 21 wurden in äthanolischer Lösung bei Raumtemperatur mit verschiedenen Hydrazinen umgesetzt; Verwendung eines Überschusses der Hydrazinkomponente oder zugesetztes Triäthylamin ermöglichte die Deprotonierung der primär gebildeten Hydrazidiniumsalze und die direkte Isolierung der Hydrazidine 19.

Tabelle 9 Hydrazidine 19 aus Hydrazidhalogeniden 21 und Hydrazinen

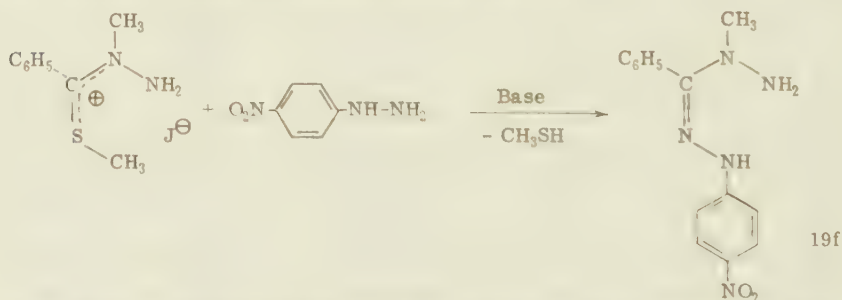


R	R ¹	R ²	Ar	Formel	Ausbeute %
CH ₃	H	H	2,4 (O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	<u>19a</u>	93
CH ₃	CH ₃	H	2,4 (O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	<u>19b</u>	77
CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂	H	2,4 (O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	<u>19c</u>	66
CH ₃	CH ₃	CH ₃	2,4 (O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	<u>19d</u>	87
C ₆ H ₅	H	H	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>19e</u>	85
C ₆ H ₅	CH ₃	H	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>19f</u>	79
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -CH ₂	H	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>19g</u>	32
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>19h</u>	34
C ₆ H ₅	H	H	2,4 (Br) ₂ C ₆ H ₃	<u>19i</u>	58
C ₆ H ₅	CH ₃	H	2,4 (Br) ₂ C ₆ H ₃	<u>19k</u>	67
p-O ₂ N-C ₆ H ₄	H	H	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>19l</u>	70
p-O ₂ N-C ₆ H ₄	CH ₃	H	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>19m</u>	91

Bei der Umsetzung der Hydrazidhalogenide 21 mit monosubstituierten Hydrazinen konnten sowohl die freie NH₂-Gruppe als auch die substituierte Stickstofffunktion den nucleophilen Ersatz des Halogenatoms bewirken. Wie sich zeigte, lieferten Methyl- und Benzylhydrazin stets N¹-Alkylhydrazidine 19.



Die isomeren N²-Alkyl-Derivate 48 wurden in keinem Fall isoliert. So war 19f identisch mit einem aus N-[(α -Methylthio)-benzyliden]-N-methyl-hydrazinium-jodid und p-Nitrophenylhydrazin erhaltenen Präparat (Lit. 40)



Auch die nachstehend diskutierte Reaktion der Hydrazidine mit Aldehyden mag als Indiz für das NH₂-Strukturelement und damit die Konstitution 19 gelten.

II) Reaktionen der Hydrazidine 19

1. Mit Aldehyden

Hydrazidine 19 mit einer NH₂-Gruppe (R²=H) reagierten bei Raumtemperatur in der üblichen Weise mit aromatischen Aldehyden zu den Aryliden-hydrazidinen 20

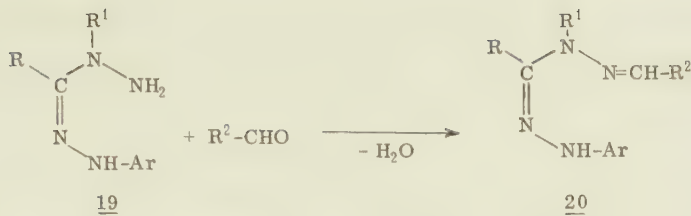
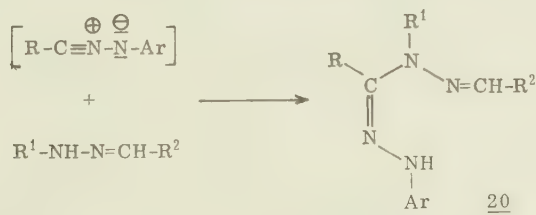


Tabelle 10 Aryliden-hydrazidine 20 aus Hydrazidinen 19
und aromatischen Aldehyden

R	R ¹	R ²	Ar	Formel	Ausbeute %
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	2,4 (O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	<u>20a</u>	87
CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂	C ₆ H ₅	2,4 (O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	<u>20b</u>	74
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>20c</u>	93
C ₆ H ₅	H	p-Cl-C ₆ H ₄	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>20d</u>	84
C ₆ H ₅	H	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>20e</u>	60
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>20f</u>	81
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -CH ₂	C ₆ H ₅	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>20g</u>	59
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	2,4 (Br) ₂ C ₆ H ₃	<u>20h</u>	53
C ₆ H ₅	H	p-Cl-C ₆ H ₄	2,4 (Br) ₂ C ₆ H ₃	<u>20i</u>	94
C ₆ H ₅	H	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	2,4 (Br) ₂ C ₆ H ₃	<u>20k</u>	86
C ₆ H ₅	CH ₃	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	2,4 (Br) ₂ C ₆ H ₃	<u>20l</u>	42
p-O ₂ N-C ₆ H ₄	CH ₃	C ₆ H ₅	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>20m</u>	75

Ein direkter Weg zu den Aryliden-hydrazidinen 20 wurde im Münchener Arbeitskreis in der Vereinigung von Nitrilimininen mit Arylaldehyd-hydrazonen gefunden (Lit. 40)

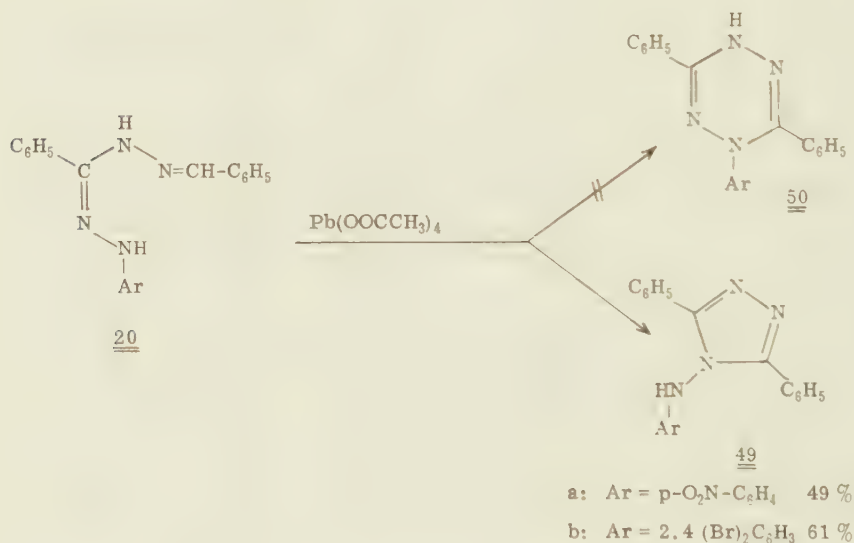


2. 4-Arylamino-1.2.4-triazole aus Aryliden-hydrazidinen und Hydrazidinen

Wie bereits auf S. 11/12 diskutiert, ließen sich N^4 -Alkyl- bzw. Phenylhydrazidine häufig zu 1.2.4.5-Tetrazin-Derivaten cyclisieren (Lit. 45).

In den Hydrazid-hydrazonen 19 standen nun Systeme mit "negativierten" Aryl-Liganden in N^4 -Position zur Verfügung, so daß ein Ringschluß mittels N^3 des Hydrazidinsystems zu 4-Arylamino-1.2.4-triazolen 49 möglich erschien.

In der Tat gingen aus der Einwirkung von Bleitetraacetat auf Aryliden-hydrazidine 20 bei Raumtemperatur die Triazol-Abkömmlinge 49 hervor.



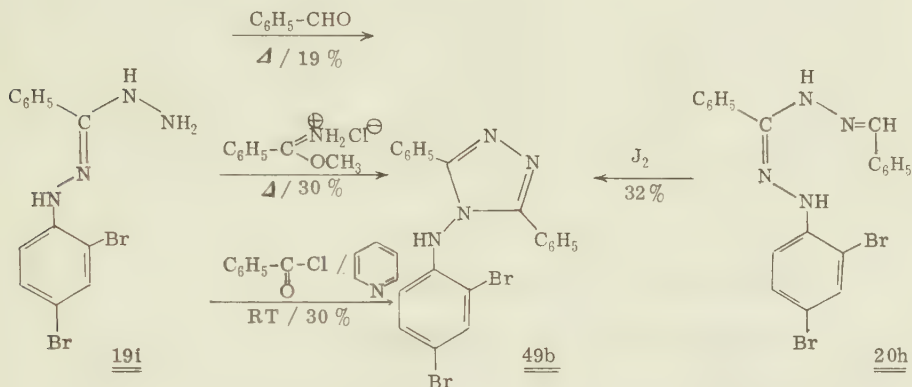
Der Ausschluß der Tetrazinstruktur 50 war durch Vergleich dieser bereits bekannten Verbindungen (Lit. 75) mit den Cyclisierungsprodukten 49 leicht möglich.

Das Dibromanilino-triazol 49b war in geringer Ergiebigkeit (32 %) auch aus N^2 -Benzyliden- N^4 -(2,4-dibromphenyl)-benzhydrazidin (20h) durch Dehydrocyclisierung mit Jod in Gegenwart von Triäthylamin zugänglich. Selbst Luftsauerstoff vermochte in analoger Weise als Dehydrierungsmittel zu wirken. So ging aus der Einwirkung von Benzaldehyd auf N^4 -(2,4-Dibromphenyl)-benzhydrazidin (19i) das Triazol 49b hervor, allerdings nur mit 12proz. Ausbeute. Schließlich konnte 49b auch aus 19i und Benzimidooester-hydrochlorid oder Benzoylchlorid in Pyridin bei Raumtemperatur darge-

stellt werden.

Das folgende Schema 2 informiert nochmals über die Resultate der einzelnen Versuche.

Schema 2:



Die sich angesichts der häufig geringen Ausbeuten aufdrängende Frage, ob in den öligen, dunklen Mutterlaugen eventuell das Isomere 50 der Entdeckung entgangen ist, muß offenbleiben.

Einen ergiebigeren Weg zu den 4-Arylamino-1,2,4-triazolen 49 bot die Kondensation der Hydrazidine 19 mit Orthocarbonsäureestern. Aufschluß über die so gewonnenen Triazole 49 gibt Tabelle 11.

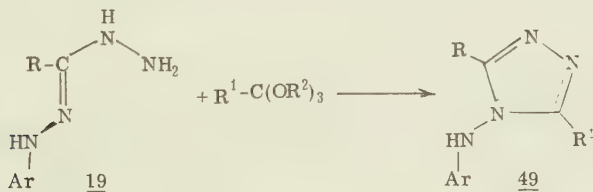


Tabelle 11 4-Arylamino-1.2.4-triazole 49 aus Hydrazidinen 19
und Orthocarbonsäureestern

R	R ¹	Ar	Formel	Ausbeute %
C ₆ H ₅	H	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>49c</u>	66
C ₆ H ₅	H	2.4 (Br) ₂ C ₆ H ₃	<u>49d</u>	53
C ₆ H ₅	CH ₃	2.4 (Br) ₂ C ₆ H ₃	<u>49e</u>	71
C ₆ H ₅	CH ₃ -CH ₂	2.4 (Br) ₂ C ₆ H ₃	<u>49f</u>	67
p-O ₂ N-C ₆ H ₄	H	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>49g</u>	61
p-O ₂ N-C ₆ H ₄	CH ₃	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>49h</u>	65

3. Umsetzung von Hydrazidinen mit Heterocumulenen

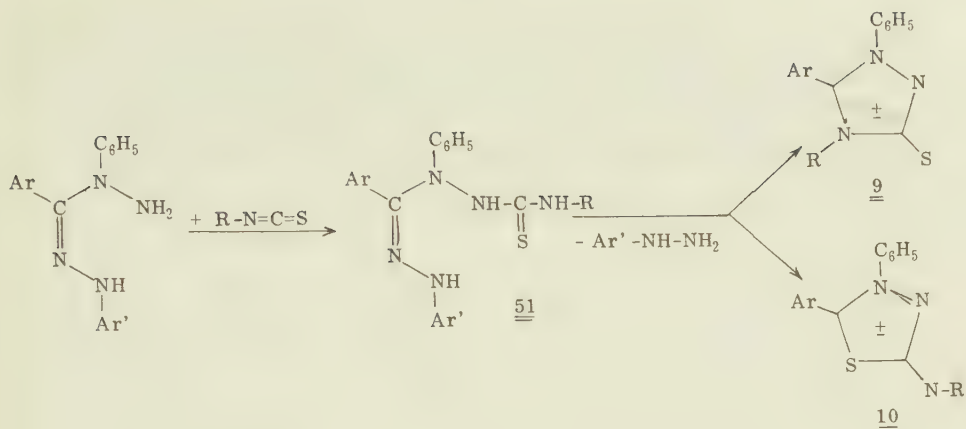
a) Allgemeines zur Reaktion mit Heterocumulenen

Die Umsetzung verschiedener Hydrazidine mit Heterocumulenen wie z.B. Isothiocyanate oder Schwefelkohlenstoff wurde im Münchener Arbeitskreis bereits studiert (Lit. 45).

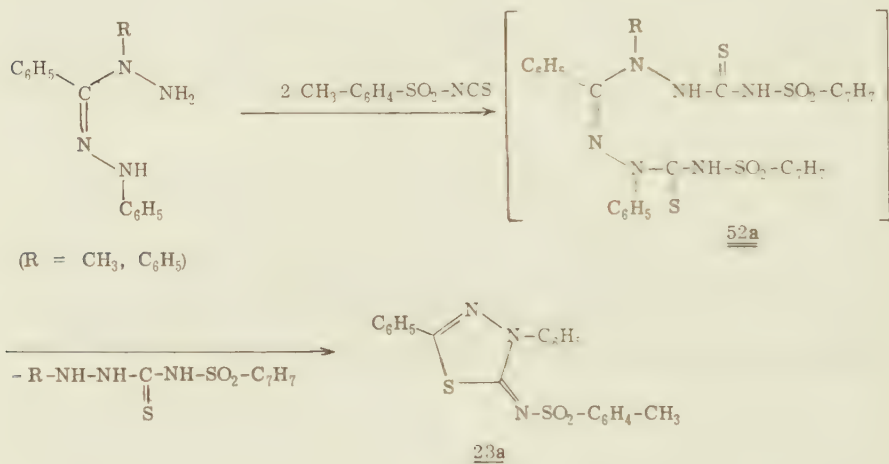
Die Struktur der — zumindest unter energischen Bedingungen — meist cyclischen Reaktionsprodukte bei der Umsetzung mit Isothiocyanaten war stark von den Liganden der Hydrazidine sowie der Senfölkomponente abhängig. Die wichtigsten Resultate seien hier kurz skizziert.

Diaryl-benzhydrazidine vereinigten sich mit Alkyl- bzw. Arylsenfölen zu den teilweise isolierbaren N²-Thiocarbamoyl-hydrazidinen 51. Diese konnten entweder mittels der Stickstoff-Funktion zu 1.2.4-Triazolium-3-thiolaten 9 oder des Thion-Schwefels zu 1.3.4-Thiadiazolium-2-aminiden 10 cyclisieren. Beide Reaktionswege waren von der Abspaltung des Arylhydrazin-Bausteins begleitet (Lit. 45).

Der entscheidende Einfluß des Liganden R auf den Verlauf dieser Cyclisierungsreaktion wurde bereits auf S. 5 diskutiert: Während man mit Alkyl- und (den meisten) Aryl-funktionen in der Rolle von R zu 1.2.4-Triazolium-3-thiolaten 9 gelangte, beobachtete man bei den Acyl- und Arylsulfonyl-Abkömmlingen Ringschluß zu 1.3.4-Thiadiazolium-2-aminiden 10.

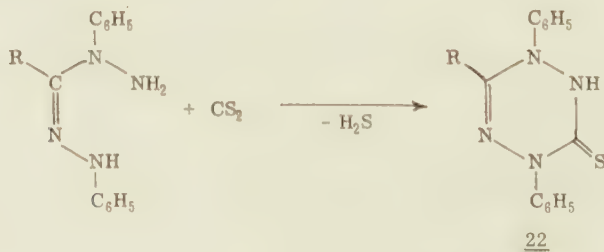


Einen etwas abweichenden Cyclisierungsverlauf zeigten Alkyl-aryl- bzw. Diaryl-benz-hydrazidine bei der Reaktion mit Arylsulfonylsenfölen. Hier wurden zwei Molekeln Senföf mit vergleichbarer Geschwindigkeit zum Bisaddukt 52a aufgenommen; die Folgereaktion führte unter Eliminierung von 1 (1)-4-disubstituierten Thiosemicarbaziden zu 4,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazol-5-iminen 23a (Lit. 45)

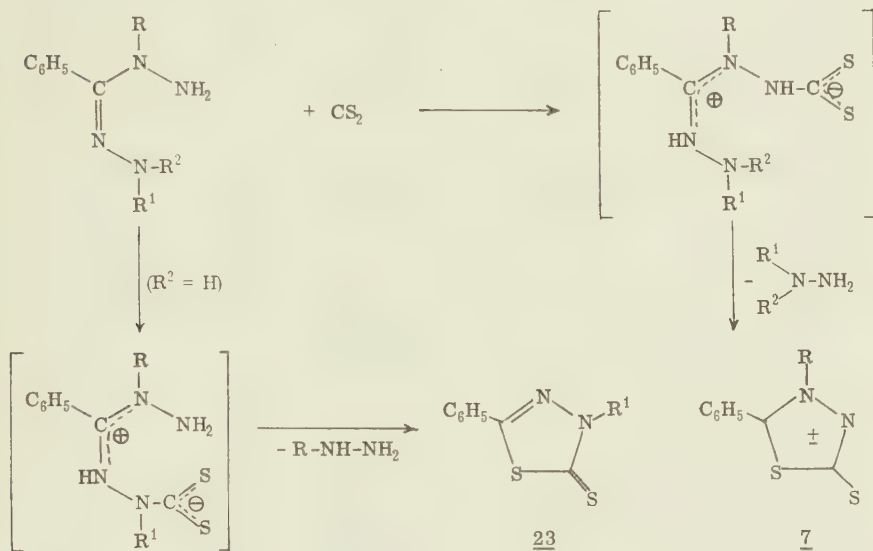


Auch die Ergebnisse der Umsetzung einer Reihe von Hydraziden mit Schwefelkohlenstoff seien hier kurz diskutiert.

N¹,N⁴-Diaryl-hydrazidine reagierten mit CS₂ unter Eliminierung von H₂S zu Dihydro-s-tetrazin-3-thionen 22 (Primärreaktion an der N³-Funktion) (Lit. 45).

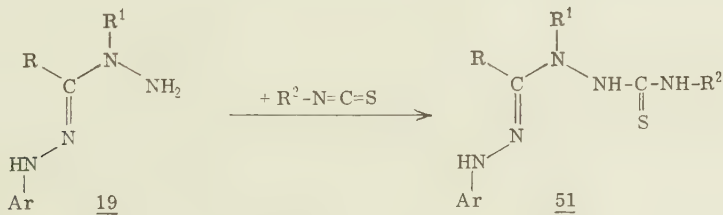


Bei manchen Dialkyl- bzw. Alkyl-aryl-hydrazidinen waren dagegen die N²- und N⁴-Stellung von vergleichbarer Reaktivität. Vermutlich über zwitterionische Zwischenstufen erfolgte unter Abspaltung einer Hydrazinkomponente Cyclisierung zu 4,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazol-5-thionen 23 bzw. 1,3,4-Thiadiazolium-2-thiolaten 7 (Lit. 45).



b) Thiadiazol-Abkömmlinge aus Hydrazidinen und Isothiocyanaten

Bei der Reaktion der Aryl-hydrazidine des Typs 19 (Ar = [Di]-nitrophenyl, Dibromphenyl) mit Isothiocyanaten sollte auf Grund der verringerten Nucleophilie der N⁴-Funktion nur die N²-Funktion zur Aufnahme der Senföle unter Bildung der N²-Thiocarbamoyl-hydrazidine 51 befähigt sein. Diese waren bei milden Bedingungen (Raumtemperatur) meist zu isolieren.



Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

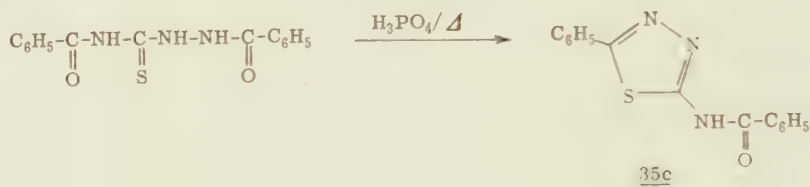
Tabelle 12 N²-Thiocarbamoyl-hydrazidine 51 aus Hydrazidinen 10
und Isothiocyanaten

R	R ¹	R ²	Ar	Formel	Ausbeute %
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	2.4 (O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	<u>51a</u>	61
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ -C(=O)	2.4 (O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	<u>51b</u>	65
CH ₃	CH ₃	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	2.4 (O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	<u>51c</u>	89
CH ₃	CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	2.4 (O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	<u>51d</u>	88
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>51e</u>	89
C ₆ H ₅	H	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>51f</u>	93
C ₆ H ₅	H	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>51g</u>	39
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>51h</u>	93
C ₆ H ₅	CH ₃	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>51i</u>	89
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	2.4 (Br) ₂ C ₆ H ₃	<u>51k</u>	69
C ₆ H ₅	H	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	2.4 (Br) ₂ C ₆ H ₃	<u>51l</u>	87
C ₆ H ₅	H	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	2.4 (Br) ₂ C ₆ H ₃	<u>51m</u>	75
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	2.4 (Br) ₂ C ₆ H ₃	<u>51n</u>	87
C ₆ H ₅	CH ₃	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	2.4 (Br) ₂ C ₆ H ₃	<u>51o</u>	71
p-O ₂ N-C ₆ H ₄	CH ₃	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>51p</u>	55

Bei der Vereinigung des Hydrazidhydrazone 10 mit Benzoyl-, Arylsulfonyl- und gelegentlich p-Nitrophenyl-isothiocyanaten in siedendem Acetonitril - in einigen Fällen bereits bei Raumtemperatur - kam es dagegen unter Eliminierung einer Arylhydrazin-komponente erwartungsgemäß (Lit. 45) zur Bildung der 1.3.4-Thiadiazolium-2-aminide 10 bzw. der 2-Amino-1.3.4-thiadiazole 35 (Tabelle 13).

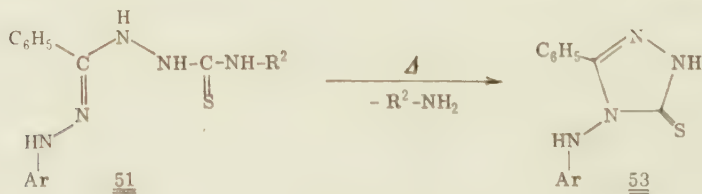
Der Ringschluß zu den Thia-heterocyclen steht im Einklang mit dem bereits auf S. 38 diskutierten Ligandeneinfluß der Senfölkomponte.

Das Thiadiazol 35c war identisch mit einem Präparat, das nach E. HOGGARTH (Lit. 76) durch säurekatalysierte Cyclisierung von 1,4-Dibenzoyl-thiosemicarbazid hergestellt wurde.



c) 4-Arylamino-4.5-dihydro-1.2.4-triazol-5-thione

Das Auftreten von 4-Arylamino-1.2.4-triazolen 49 bei der Umsetzung von Hydrazidinen 19 oder Aryliden-hydrazidinen 20 mit Bleitetraacetat bzw. Orthocarbonsäureestern (S. 36/38) ließ bereits die Tendenz zum Ringschluß unter Einbeziehung der N³-Funktion des Hydrazidin-Skeletts erkennen. Trotzdem kam die Bildung von 4-Arylamino-4.5-dihydro-1.2.4-triazol-5-thionen 53 aus N²-Thiocarbamoyl-hydrazidinen 51 in siedendem Acetonitril unter Eliminierung einer Aminkomponente doch etwas überraschend.

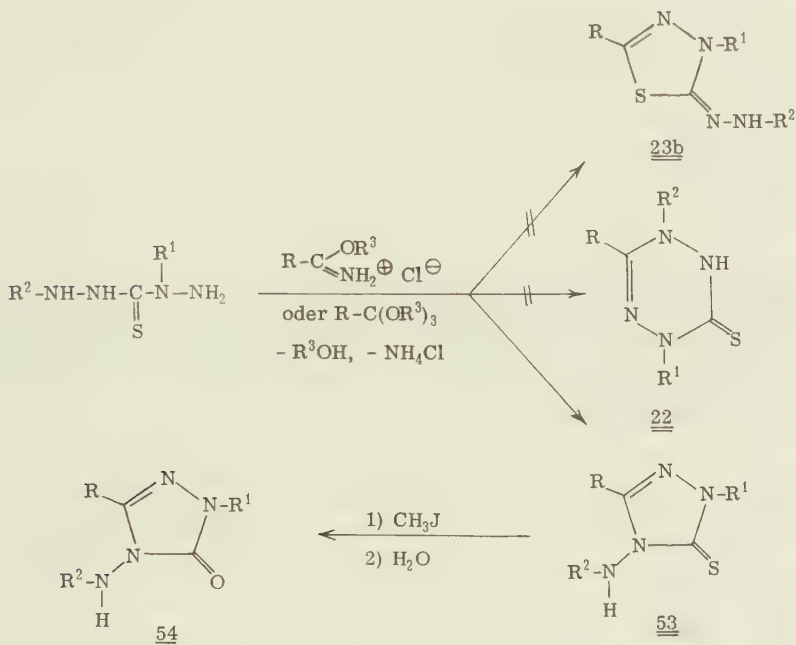


a: Ar = p-O₂N-C₆H₄, R² = p-O₂N-C₆H₄ 50 %

b: Ar = 2,4 (Br)₂C₆H₃ R² = C₆H₅ 28 %

R² = p-O₂N-C₆H₄ 45 %

Die strukturelle Sicherung der 4-Arylamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-thione 53 bedarf eingehenderer Diskussion: C. KNORN (Lit. 77) untersuchte die cyclisierende Kondensation von Thiocarbohydraziden mit Imidoester-hydrochloriden bzw. Ortho-carbonsäureestern. Als Reaktionsprodukte waren die isomeren Ringsysteme 22, 23 und 53 zu diskutieren.

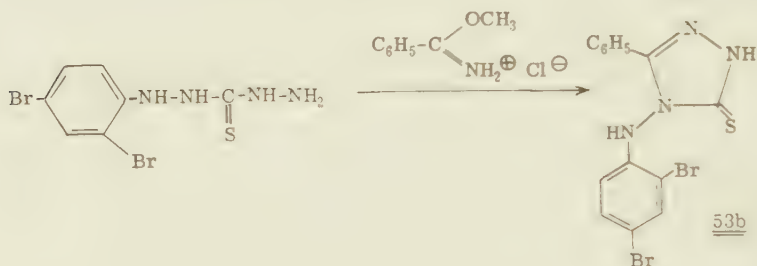


Die Thiadiazol-Struktur 23b war durch direkten Vergleich mit diesen bereits bekannten Verbindungen leicht auszuschließen. Das Thion-Strukturelement der Cyclisierungsprodukte konnte darüber hinaus durch S-Alkylierung (mit CH_3J) und anschließende Hydrolyse der Methojodide zu den Oxo-Abkömmlingen 54 eindeutig gesichert werden.

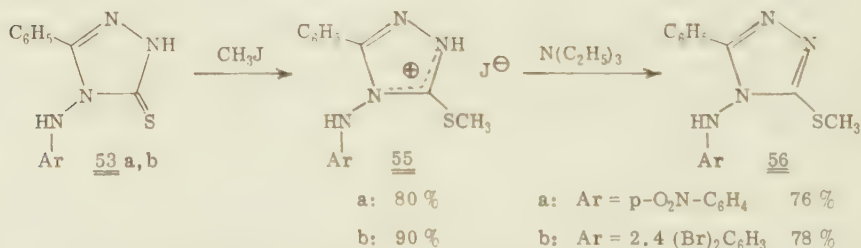
Auch die Tetrazin-3-thione 22, auf direktem und eindeutigem Weg aus 2-Methylthio-1,3,4-thiadiazolium-jodiden und Hydrazin-Derivaten zugänglich (Lit. 64), waren nicht identisch mit den Cyclisierungsprodukten.

Die Kondensation von Thiocarbohydraziden mit Imidoester-hydrochloriden bzw. Ortho-carbonsäureestern führt damit eindeutig zu 4-Arylamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-thionen 53.

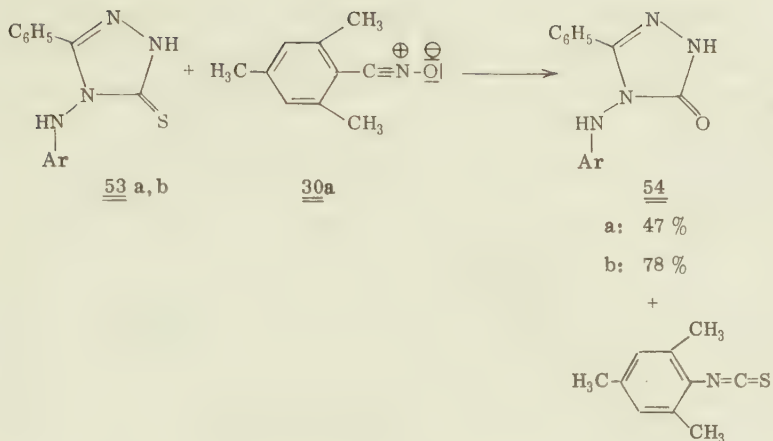
Die Umsetzung von 1-(2,4'-Dibromphenyl)-thiocarbohydrazid mit Benzimido-methyl-ester-hydrochlorid lieferte in 71prozent. Ausbeute das 4-(2,4'-Dibromanilino)-3-phenyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-thion (53b), dessen Struktur damit als gesichert gelten kann.



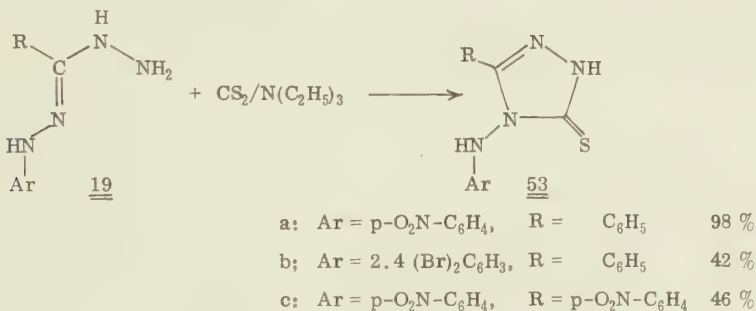
Der Thionstruktur entsprechend ließen sich die 4-Arylamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-thione 53 bereits bei Raumtemperatur mit Methyljodid in guter Ergiebigkeit alkylieren. Zu den ladungsfreien Methylthio-Abkömmlingen gelangte man durch Umsetzung von 55 mit Triäthylamin.



Einen weiteren Beweis für die Thionfunktion erbrachte die Reaktion mit dem bereits früher erwähnten 2,4,6-Trimethyl-benzonitriloxid (30a) unter Bildung der 4-Arylamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-one 54.

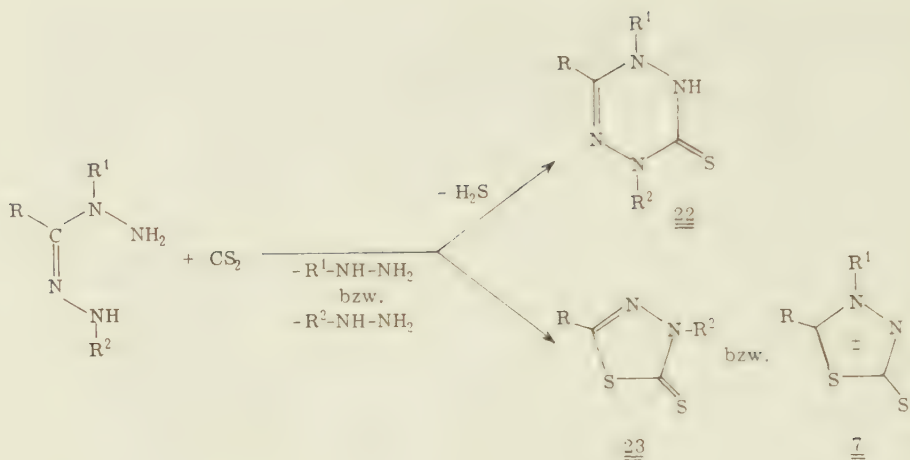


Ein ergiebigerer Weg zu 4-Arylamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-thionen 53 fand sich schließlich in der Vereinigung von Hydrazidinen 19 ($\text{R}^1 - \text{H}$) mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Triäthylamin.

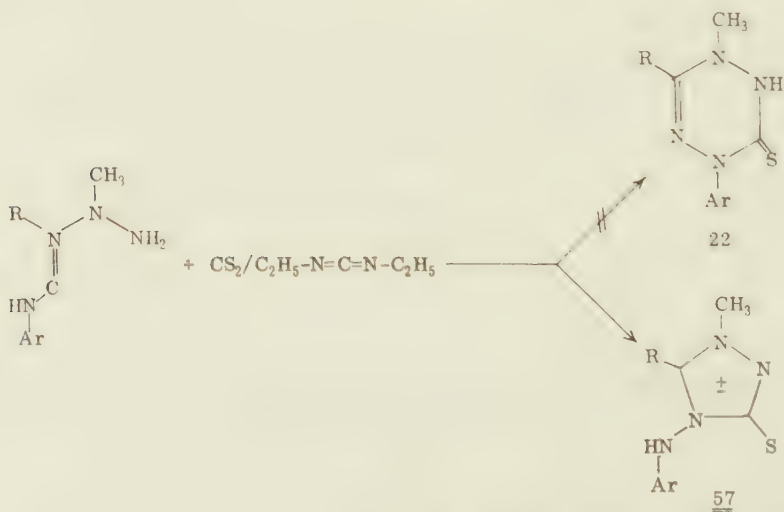


d) 4-Arylamino-1,2,4-triazolium-3-thiolate und 4-Arylamino-1,2,4-triazolium-3-olate

Wie bereits früher erwähnt (S.40 f), erhielt man bei der Reaktion N¹-substituierter Hydrazidine mit Schwefelkohlenstoff entweder Dihydro-s-tetrazin-3-thione 22 oder 4,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazol-5-thione 23 bzw. 1,3,4-Thiadiazolium-2-thiolate 7 (Lit. 45)

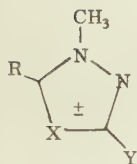
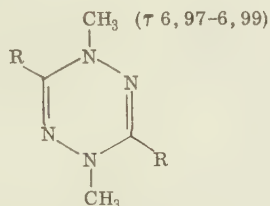
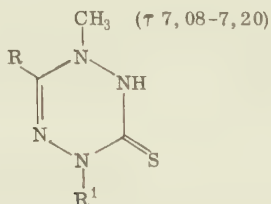


Brachte man dagegen N¹-Methyl-N⁴-aryl-hydrazidine (Ar = (Di)-nitrophenyl, Dibromphenyl) mit Schwefelkohlenstoff/Diäthylcarbodiimid zur Reaktion, so erfolgte unter Einbeziehung der N³-Position Ringschluß zu 4-Arylamino-1,2,4-triazolium-3-thiolaten 57.



- a: R = CH₃, Ar = 2,4 (O₂N)₂C₆H₃ 52 %
 b: R = C₆H₅, Ar = p-O₂N-C₆H₄ 60 %
 c: R = C₆H₅, Ar = 2,4 (Br)₂C₆H₃ 49 %

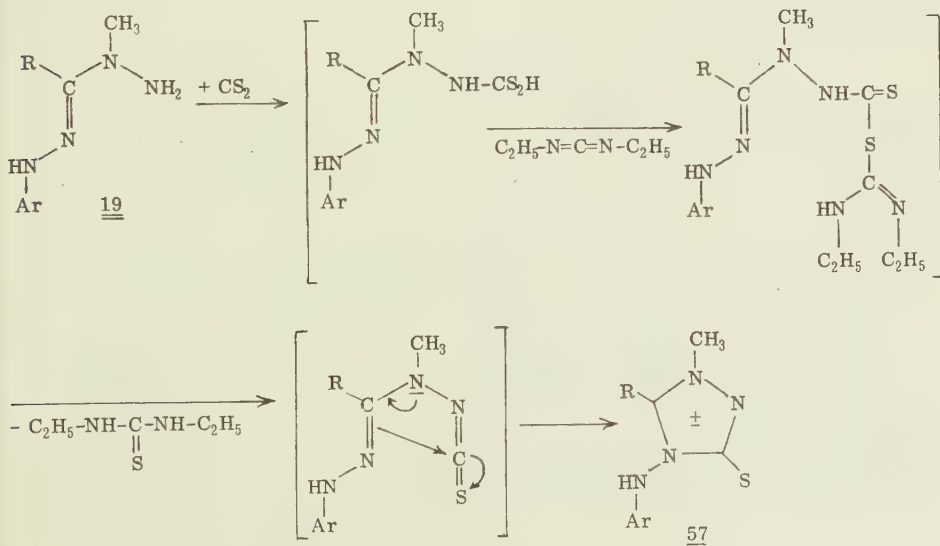
Die Bildung der isomeren Tetrazin-3-thione 22 konnte mit Hilfe der NMR-Daten ausgeschlossen werden. Absorbieren die Tetrazin-3-thione ebenso wie die entsprechenden 1-Methyl-dihydro-tetrazine stets im Bereich um τ 7,0 (Lit. 64, 78),



so zeigten im Gegensatz dazu die N-Methylgruppen von 57b und 57c Signale bei τ 6,15 bzw. 6,20. Diese Werte entsprechen der ebenfalls bei niedrigem Feld (τ 6,05-6,18) auftretenden N-CH₃-Absorption vieler anderer mesoionischer Ringsysteme (Lit. 64).

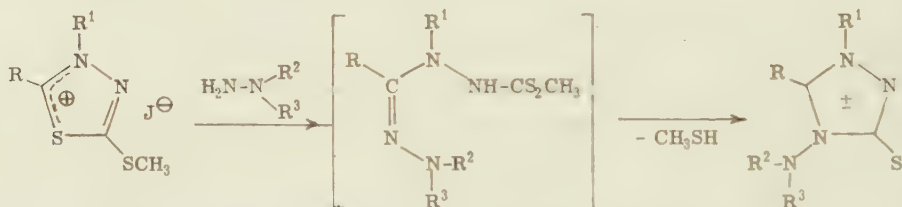
X, Y = R-N; S; O

Die Bildung der Thiolate 57 aus Hydrazidinen, Schwefelkohlenstoff und Diäthylcarbo-dimimid läßt sich in Analogie zu Befunden von J.C. JOCHIMS (Lit. 79), der Isothiocyanate aus primären Aminen mit Schwefelkohlenstoff und Carbodiimiden synthetisierte, folgendermaßen interpretieren:

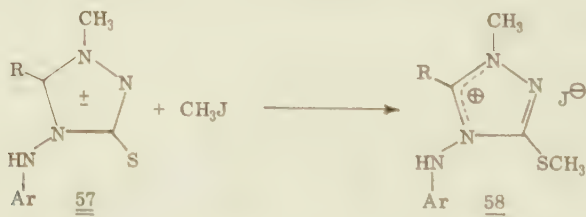


Der Bildung des Adduktes aus Hydrazidin, CS₂ und Diäthylcarbodiimid dürfte die Abspaltung von Diäthylthioharnstoff zum Senföl folgen, das rasch in das Thiolat 57 übergeht.

Ein recht variationsfähiger Weg zur Bereitung der verschiedensten Amino-triazolium-3-thiolate 57 wurde im Münchener Laboratorium (Lit. 64) schon früher in der Einwirkung von N,N-disubstituierten Hydrazinen bzw. Hydraziden oder Carbazinsäureestern auf 2-Methylthio-1.3.4-thiadiazolium-jodide gefunden.

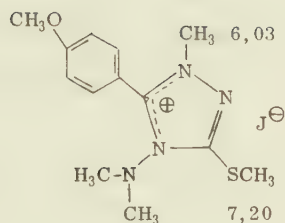
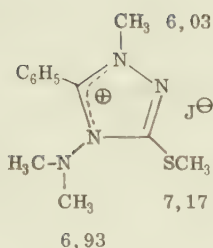
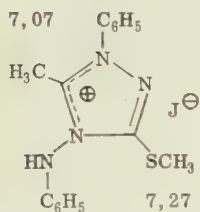


Wie alle mesoionischen Thiolate vereinigten sich auch die 4-Arylamino-Abkömmlinge 57 schon bei Raumtemperatur mit Methyljodid in sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden 3-Methylthio-4-arylamino-1.2.4-triazolium-jodiden 58.



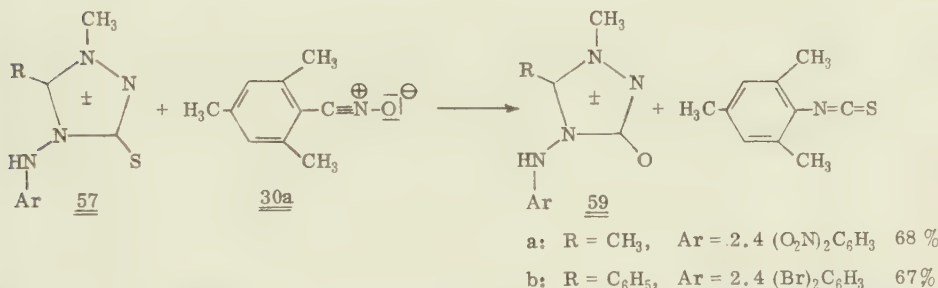
R	τ	Ar	N-CH ₃ τ	S-CH ₃ τ	Formel	Ausbeute %
CH ₃	7,25	2.4 (O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	5,87	7,25	<u>58a</u>	100
C ₆ H ₅		p-O ₂ N-C ₆ H ₄	5,91	7,20	<u>58b</u>	97
C ₆ H ₅		2.4 (Br) ₂ C ₆ H ₃	5,90	7,22	<u>58c</u>	95

Die NMR-Signale entsprechen denen der im folgenden aufgeführten Vergleichssubstanzen (Lit. 64) (τ -Werte, TMS als interner Standard).



Die 4-Arylamino-1.2.4-triazolium-3-thiolate 57 erwiesen sich als geeignete Startkomponenten zur Darstellung der bis jetzt nur mit einem Vertreter bekannten (Lit. 77)

4-Amino-1.2.4-triazolium-3-olate 59: Durch Reaktion der Thiolate 57 mit 2.4.6-Tri-methyl-benzonitriloxid (30a) gelangte man sehr leicht zu den entsprechenden Sauerstoffverbindungen 59.



Die Lage der N-CH₃-Signale im NMR-Spektrum (Singulett bei τ 6,32 für 59a und bei τ 6,23 für 59b) entspricht der der analogen Thionverbindungen 57 (τ 6,15-6,20) und kann somit als Indiz für die mesoionische Struktur 59 gelten.

e) 1-Arylamino-1.3.4-triazolium-2-aminide

Eine Reihe der N²-Thiocarbamoyl-hydrazidine 51 ließ sich bei Raumtemperatur mit Quecksilber-II-acetat in Äthanol unter Schwefelwasserstoffeliminierung zu 1-Arylamino-1.3.4-triazolium-2-aminiden 60 cyclisieren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengefaßt.

Als Zwischenstufe der Reaktion darf man wohl ein Imidoylamino-carbodiimid vermuten.

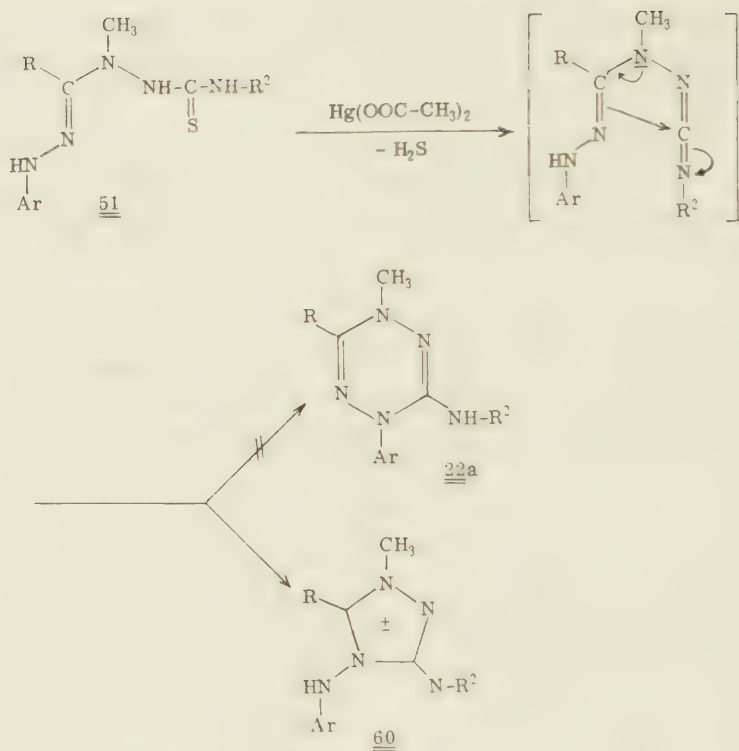


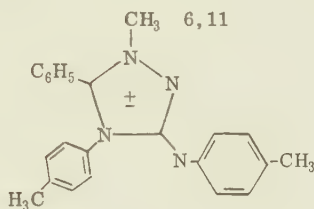
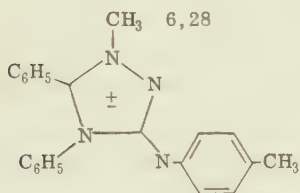
Tabelle 14 1-Arylamino-1,3,4-triazolium-2-aminide 60 aus N²-Thiocarbamoylhydrazidinen 51 und Quecksilber-II-acetat und protonenmagnetische Resonanzsignale, d₆-DMSO mit TMS als interner Standard; τ [ppm]

R	τ	R ²	Ar	N-CH ₃ τ	Formel	Ausbeute %
CH ₃	7,56	C ₆ H ₅	2.4 (O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	6,07	<u>60a</u>	46
CH ₃	7,50	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	2.4 (O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	6,00	<u>60b</u>	70
CH ₃	7,53	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	2.4 (O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃	6,21	<u>60c</u>	58
C ₆ H ₅		C ₆ H ₅	p-O ₂ N-C ₆ H ₄		<u>60d</u>	39
C ₆ H ₅		p-O ₂ N-C ₆ H ₄	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	6,07	<u>60e</u>	47
p-O ₂ N-C ₆ H ₄		p-O ₂ N-C ₆ H ₄	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	6,01	<u>60f</u>	32

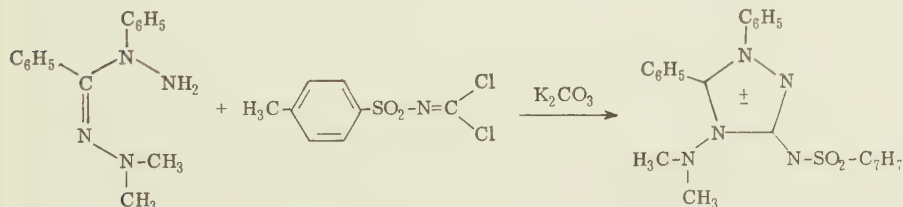
Eine starke Stütze für den Strukturvorschlag 60 lieferten wiederum die NMR-Daten:

Wie aus Tabelle 14 ersichtlich, findet sich das N-Methyl-Signal von 1-Arylamino-1,3,4-triazolium-2-aminiden 60 stets im Bereich von τ 6,01-6,21; für die isomeren Amino-dihydro-tetrazine vom Typ 22 a war dagegen, wie auf Seite 49 diskutiert, ein Signal um τ 7,0 zu erwarten.

Gute Vergleichssubstanzen stellen auch die von W.D. OLLIS und C.A. RAMSDEN (Lit. 80) beschriebenen 1,3,4-Triazolium-2-aminide dar: (τ -Werte, TMS als interner Standard).



Von der Verbindungsklasse 60 war bislang nur ein Vertreter bekannt, den H. BAUER (Lit. 45) durch Reaktion von N⁴,N⁴-Dimethyl-N¹-phenyl-benzhydrazidin mit p-Toluol-sulfonyl-isocyanid-dichlorid in Gegenwart von Kaliumcarbonat in 46proz. Ausbeute erhielt.



EXPERIMENTELLER TEIL

A) Darstellung der Ausgangsverbindungen

I) α -Amino-carbonsäure-amide

1) Sarkosin-methylamid-hydrochlorid (24a)

Die gut gekühlte Lösung von 13,5 g (200 mMol) Methylamin-hydrochlorid in möglichst wenig Wasser wurde unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 8,0 g (200 mMol) NaOH in möglichst wenig Wasser versetzt. Nach Zugabe von 100 ml 99proz. Äthanol saugte man vom Natriumchlorid ab. Zur Methylamin-Lösung gab man unter Rühren und Kühlen 5,38 g (50,0 mMol) Chloressigsäure-methylamid (Lit. 81) in 50 ml Äthanol und beließ dann 7 Tage bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. abgezogen, der Rückstand unter Eiskühlung mit 2N Salzsäure versetzt: 12,98 g (47%) 24a mit Schmp. 229-231°. Aus wäßrigem Äthanol kamen farblose Nadeln, die bei 231-233° schmolzen.

$C_4H_{11}N_2O$] Cl	Ber.	C	34,66	H	7,99	N	20,23
(138,6)	Gef.	C	34,92	H	7,98	N	20,02

2) Sarkosin-anilid (24b)

Aus 108,0 g (1,6 Mol) Methylamin-hydrochlorid (gelöst in möglichst wenig Wasser) und 64,0 g (1,6 Mol) NaOH, ebenfalls in möglichst wenig Wasser, wurde unter Rühren und Eiskühlung eine Methylaminlösung bereitet. Nach Zugabe von 400 ml 99proz. Äthanol und Abtrennung des ausgefallenen Natriumchlorids versetzte man mit 67,84 g (0,4 Mol) Chloressigsäure-anilid (Lit. 82) in wenig Äthanol und beließ die Reaktionslösung 21 Tage bei Raumtemperatur. Nach Einengen i.Vak. wurde der Rückstand mit 5N Natronlauge alkalisch gemacht, mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung versetzt und dreimal mit Benzol extrahiert. Die organische Phase trocknete man über Natriumsulfat und engte i.Vak. ein. Hochvakuumdestillation des Rückstandes lieferte bei Sdp. 114-117°/0,01 Torr 46,34 g (70%) 24b.

$C_9H_{12}N_2O$	Ber.	C	65,83	H	7,37	N	17,06
(164,2)	Gef.	C	65,73	H	7,30	N	17,15

3) Sarkosin-piperidid (24c) (Lit. 75)

27,0 g (400 mMol) Methylamin-hydrochlorid, 16,0 g (400 mMol) NaOH (beide in möglichst wenig Wasser) und 16,16 g (100 mMol) Chloracetyl-piperidin (Lit. 81) wurden wie unter 2) beschrieben zur Reaktion gebracht. 13,53 g (56 %) 24c mit Sdp. $83-85^{\circ}/0,01$ Torr (Lit. 75: Sdp. $67-72^{\circ}/0,001$ Torr).

4) N-Phenyl-glycin-amid (24d) (Lit. 83)

Nach 15min. Erhitzen von 1,87 g (20,0 mMol) Chloressigsäure-amid (Lit. 84), 1,86 g (20,0 mMol) Anilin und 1,64 g (20,0 mMol) Natriumacetat auf $120-130^{\circ}$ (Bad) erhielt man beim Abkühlen farblose Kristalle: 1,65 g (55 %) 24d mit Schmp. $124-127^{\circ}$. Umlösen aus Wasser erhöhte den Schmelzbereich auf $131-132^{\circ}$. (Lit. 83: Schmp. 133°).

5) N-Phenyl-glycin-methylamid (24e) (Lit. 85)

32,26 g (300 mMol) Chloressigsäure-methylamid (Lit. 81) in 150 ml Äthanol versetzte man mit 67,05 g (720 mMol) Anilin und erhitze 20 Stunden unter Rückfluß. Nach Einengen i.Vak. wurde mit Äther aufgenommen und das ausgefallene Anilin-hydrochlorid abgetrennt. Man konzentrierte i.Vak. und digerierte das verbliebene braune Öl mit Wasser. Langsame Kristallisation zu 31,18 g (63 %) 24e mit Schmp. $97-100^{\circ}$. Umlösen aus Benzol steigerte den Schmelzbereich auf $104-105^{\circ}$ (Lit. 85: Schmp. $111-112^{\circ}$).

6) N-Phenyl-glycin-anilid (24f) (Lit. 86)

Nach 8stdg. Rückflußkochen von 16,96 g (100 mMol) Chloressigsäure-anilid (Lit. 82) in 50 ml Äthanol mit 22,34 g (240 mMol) Anilin erstarrte das Reaktionsgemisch zu einem braunen Kristallbrei. Durch Waschen mit Äther und Wasser erhielt man 9,26 g

fast farblose Kristalle mit Schmp. 101-103°. Aus den Mutterlaugen kamen beim Digerieren mit Wasser weitere 13,38 g mit Schmp. 95-97° (zus. 100% 24f). Umlösen aus Methanol ergab 15,64 g (67%) 24f mit Schmp. 109-111° (Lit. 86; Schmp. 110-111°).

7) N-Phenyl-glycin-piperidid (24g) (Lit. 87)

48,6 g (300 mMol) Chloressigsäure-piperidid (Lit. 81) und 55,87 g (600 mMol) Anilin wurden 24 Stunden auf ca. 100° (Bad) erhitzt. Nach dem Erkalten digerierte man die ölige Masse unter Erwärmen mit 375 ml Benzol. Das Anilin-hydrochlorid wurde abgesaugt, die benzolische Phase mit 10proz. Kaliumcarbonatlösung und dreimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. eingeengt. Der ausgefallene Niederschlag lieferte aus Isopropanol 39,68 g (60%) 24g mit Schmp. 99-102° (Lit. 87; Schmp. 106-107°).

8) N-Phenyl-glycin-morpholid (24h)

Wie bei 7) beschrieben, wurden 4,89 g (30,0 mMol) Chloressigsäure-morpholid (Lit. 88) und 5,59 g (60,0 mMol) Anilin bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Man erhielt 4,74 g (72%) 24h mit Schmp. 96-101°. Durch Umlösen aus Isopropanol erhöhte sich der Schmp. auf 106-108°.

$C_{12}H_{16}N_2O_2$	Ber.	C	65,43	H	7,32	N	12,72
(220,3)	Gef.	C	65,40	H	7,32	N	12,76

9) N-(p-Tolyl)-glycin-(p-toluidid) (24i)

Die Lösung von 3,67 g (20,0 mMol) Chloressigsäure-p-toluidid (Lit. 86) und 4,28 g (20,0 mMol) p-Toluidin in 10 ml Äthanol kochte man 4 Stunden unter Rückfluß. Der entstandene Kristallbrei lieferte beim Digerieren mit Eiswasser 4,81 g (95%) 24i mit Schmp. 127-129°. Umkristallisation aus 50proz. Äthanol steigerte den Schmelzbereich auf 128-130° (Lit. 86; Schmp. 136°).

10) Piperidino-essigsäure-anilid (24k)

1,69 g (10,0 mMol) Chloressigsäure-anilid (Lit. 82) wurden mit 1,70 g (20,0 mMol) Piperidin versetzt. In exothermer Reaktion bildete sich ein farbloser Kristallbrei. Nach Digerieren mit Äther und Abtrennung des Piperidin-hydrochlorids wurde das Filtrat eingengt. Es verblieben 2,05 g (94 %) 24k mit Schmp. 96-97° (Lit. 89: Schmp. 99-100°).

11) Morpholino-essigsäure-morpholid (24l)

Ein Gemisch von 4,89 g (30,0 mMol) Chloressigsäure-morpholid (Lit. 88) und 5,23 g (60,0 mMol) Morpholin wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt. Man digerierte den gelben Kristallkuchen mit Äther, saugte vom Morpholin-hydrochlorid ab und konzentrierte i.Vak.. Der ölige Rückstand erstarrte rasch zu hellgelben Kristallen: 5,80 g (90 %) 24l mit Schmp. 59-63°. Zweimalige Hochvakuumdestillation bei Sdp. 107-108°/10⁻³ mm erhöhte den Schmelzbereich auf 66-68°.

C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₃	Ber.	C	56,05	H	8,47	N	13,07
(214,3)	Gef.	C	55,84	H	8,48	N	13,29

II. Nitriloxide

1) 2,4,6-Trimethyl-benzonitriloxid (30a) (Lit. 55)

III. S-Thioaroyl-thioglykolsäuren

1) S-Thiobenzoyl-thioglykolsäure (Lit. 90)

2) S-(p-Chlorthiobenzoyl)-thioglykolsäure (Lit. 70)

3) S-(p-Methoxythiobenzoyl)-thioglykolsäure (Lit. 70)

4) S-(m-Nitrothiobenzoyl)-thioglykolsäure (Lit. 70)

IV. Hydrazidhalogenide 21

1. Acet-(2,4-dinitrophenyl)-hydrazidbromid (21a) (Lit. 44)

Zur Suspension von 4,48 g (20,0 mMol) Acetaldehyd-(2,4-dinitrophenyl)-hydrazon in 16 ml Eisessig und 0,32 ml Essigsäureanhydrid wurden unter Rühren sehr rasch 6 ml Brom in 4 ml Eisessig getropft. Momentan trat Lösung und neue Kristallbildung ein. Man erhielt gelbe Kristalle, die mit Äther/Petroläther gewaschen wurden: 3,18 g (55%) 21a mit Schmp. 143-147° (Lit. 44: Schmp. 148-150°).

2. Benz-(2,4-dibromphenyl)-hydrazidbromid (21b) (Lit. 73)

Zur Lösung von 10,0 g (50,0 mMol) Benzaldehyd-phenylhydrazon in 100 ml Eisessig wurden unter gelegentlicher Wasserkühlung 7,85 ml (150,0 mMol) Brom in 10 ml Eisessig getropft. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur erhielt man durch Absaugen 16,56 g (75%) 21b mit Schmp. 100-104°. Aus Acetonitril kamen 13,37 g (61%) 21b als fast farblose verfilzte Nadeln mit Schmp. 113-115° (Lit. 73: Schmp. 113-115°).

3. Benz-(4-nitrophenyl)-hydrazidchlorid (21c) (Lit. 91)

a) Benz-(4-nitrophenyl)-hydrazid (Lit. 91)

Zu einer Lösung von 15,3 g (100 mMol) p-Nitrophenylhydrazin und 8,7 g absol. Pyridin in 400 ml absol. Essigester ließ man unter Rühren 15,5 g (110 mMol) Benzoylchlorid tropfen. Nach einstündigem Rückflußkochen wurde die dunkle Lösung kräftig mit Wasser durchgeschüttelt. Man engte die organische Phase ein und kristallisierte den Rückstand aus Äthanol: 14,10 g (54%) Hydrazid mit Schmp. 195-196° (Lit. 91: Schmp. 193-194°).

b) Benz-(4-nitrophenyl)-hydrazidchlorid (21c)

Die Suspension von 11,4 g (44 mMol) Benz-(4-nitrophenyl)-hydrazid und 12,0 g (58 mMol) Phosphorpentachlorid in 30 ml Äther wurde 4 Stdn. unter Rühren rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten ließ man das Reaktionsgemisch langsam in eine Lösung von 20,0 g Phenol in 10 ml Äther einfließen und versetzte mit 60 ml Methanol. Die nach dem

Abkühlen und durch Einengen der Mutterlauge erhaltenen tiefgelben Nadeln kamen aus Aceton in einer Ausbeute von 9,67 g (82%) mit Schmp. 191-193° (Lit. 91: Schmp. 189-191°).

4. 4-Nitro-benz-(4-nitro-phenylhydrazid)-chlorid (21 d) (Lit. 74)

a) 4-Nitro-benz-(4-nitro-phenyl)-hydrazid (Lit. 92)

Zur Lösung von 7,66 g (50,0 mMol) 4-Nitrophenyl-hydrazin in 10 ml Äther und 3,96 g Pyridin tropfte man unter Rühren und Kühlung 9,28 g (50,0 mMol) 4-Nitrobenzoyl-chlorid in 10 ml Äther. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur und Absaugen erhielt man gelbe Kristalle: 14,58 g (96%) mit Schmp. 263-265° (Lit. 92: Schmp. 268°).

b) 4-Nitro-benz-(4-nitro-phenylhydrazid)-chlorid (21 d)

10,0 g (33,0 mMol) 4-Nitro-benz-(4-nitrophenyl)-hydrazid wurden mit 25,0 g (120,0 mMol) Phosphorpentachlorid und 25 ml Phosphoroxychlorid 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten ließ man das Reaktionsgemisch vorsichtig in 75,0 g Phenol in 50 ml Äther einfließen und setzte nach 10 Minuten 250 ml Methanol zu. 9,2 g (79%) 21 d schieden sich ab; nach Umlösen aus Dimethylformamid/Methanol erhielt man gelbe verfilzte Nadeln mit Schmp. 259-260° (Lit. 74: Schmp. 260-262°).

V. Diäthylcarbodiimid (Lit. 93)

Eine Lösung von 13,2 g (100 mMol) N,N'-Diäthyl-thioharnstoff in 200 ml Äther versetzte man bei Raumtemp. unter Rühren portionsweise mit 43,2 g (200 mMol) Quecksilber-II-oxid. Das Gemisch wurde erst eine Stunde, nach Zugabe von 20 g Natriumsulfat weitere 15 Minuten rückfließend gekocht. Nun wurde abgesaugt, der Bodensatz nochmals mit 100 ml Äther unter Rückfluß gekocht und erneut abgesaugt. Die vereinigten Filtrate trocknete man über Magnesiumsulfat; der Äther wurde bei Normaldruck abdestilliert, der ölige Rückstand i.Vak. destilliert. Man erhielt 6,06 g (61%) Diäthylcarbodiimid mit Sdp. 60-61°/80 Torr (Lit. 93: Sdp. 68°/100 Torr).

B. Amino-thioamide

1. Thiosarkosin-anilid-hydrobromid (27 a)

a) N-Carbobenzoxy-sarkosin-anilid (25 a)

Zur gut gekühlten Suspension von 39,4 g (240 mMol) Sarkosin-anilid (24 b) in 480 ml 0,5N Natronlauge tropfte man unter Rühren 41,5 ml (240 mMol) 95proz. Chlorameisensäure-benzylester. Fast momentan bildeten sich farblose Kristalle. Man rührte über Nacht bei Raumtemperatur, saugte dann ab und wusch das kristalline Material mit Wasser: 63,9 g (89%) 25 a mit Schmp. 116-121°. Umlösen aus Isopropanol steigerte den Schmelzbereich auf 128-130°.

b) N-Carbobenzoxy-thiosarkosin-anilid (26 a)

Ein Gemisch von 52,11 g (175 mMol) 25 a, 38,85 g (87,5 mMol) P₄S₁₀ und 300 ml Methylenchlorid kochte man 8 Stunden unter Rückfluß. Über Nacht wurde unter Rühren mit Wasser zersetzt, die organische Phase dann abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. eingeengt. Es hinterblieb ein dunkelbraunes Öl: 52,03 g 26 a.

c) Thiosarkosin-anilid-hydrobromid (27 a)

Zu 52,03 g öligem 26 a gab man 113 ml 36proz. HBr in Eisessig. Sofort trat heftige Gasentwicklung (CO₂) auf. Nach einstündigem Aufbewahren unter gelegentlichem Schütteln wurden 200 ml absol. Äther hinzugefügt. Es bildete sich ein braunes Öl, das langsam erstarrte: 21,6 g (50%) 27 a mit Schmp. 156-163°. Aus Acetonitril kamen 14,49 g (33%) 27 a als hellbraune Nadeln, die bei 173-175° schmolzen.

C₉H₁₃N₂S] Br
(261,2)

Ber.	C	41,38	H	5,02	N	10,72	S	12,78
Gef.	C	41,57	H	4,87	N	10,99	S	12,54

2. N-Phenyl-thioglycin-methylamid (11 a)

a) N-Carbobenzoxy-N-phenyl-glycin-methylamid (25 b) (Lit. 75)

16,42 g (100,0 mMol) 24 e und 4,0 g (100,0 mMol) NaOH in 200 ml Wasser wurden mit 17,06 g (100,0 mMol) 95proz. Chlorameisensäure-benzylester wie unter 1 a) beschrieben zur Reaktion gebracht: 26,92 g (90%) 25 b mit Schmp. 87-89° (Lit. 75; Schmp. 91-93°).

b) N-Carbobenzoxy-N-phenyl-thioglycin-methylamid (26 b) (Lit. 75)

2,89 g (10,0 mMol) 25 b und 2,22 g (5,0 mMol) P_4S_{10} in 30 ml Methylenchlorid wurden wie unter 1 b) beschrieben umgesetzt. Nach der Zersetzung mit Wasser und Zugabe von Isopropanol zu dem dunkelbraunen Öl kamen sehr langsam fast farblose Kristalle: 1,95 g (60%) 26 b mit Schmp. 92-94°. Umkristallisation aus Isopropanol lieferte 1,6 g (52%) mit Schmp. 105-107° (Lit. 75; Schmp. 107-109°).

c) N-Phenyl-thioglycin-methylamid-hydrobromid (27 b)

Die Reaktion von 15,7 g (50,0 mMol) 26 b mit 50,0 g 36proz. HBr in Eisessig wurde wie unter 1 c) zu Ende geführt. Man erhielt 12,83 g (98%) 27 b mit Schmp. 171-173°. Aus Eisessig hellbraune Nadeln, die bei 173-175° schmolzen.

$C_9H_{13}N_2S$] Br	Ber.	C	41,38	H	5,01	N	10,72
(261,2)	Gef.	C	41,58	H	5,06	N	10,40

d) N-Phenyl-thioglycin-methylamid (11 a)

Zu 10,45 g (40,0 mMol) 27 b in wenig Äthanol gab man 4,05 g (40 mMol) Triäthylamin und 400 ml Äther. Das Reaktionsgemisch blieb eine Stunde in einem Kältebad (Eis/Kochsalz). Nach Abtrennung des ausgefallenen Triäthylammoniumbromids wurde das Filtrat eingeeengt. Es bildete sich ein Öl, das mit Isopropanol kristallisierte: 6,42 g (89%) 11 a mit Schmp. 103-105°.

$C_9H_{12}N_2S$	Ber.	C	59,95	H	6,71	N	15,55
(180,3)	Gef.	C	59,86	H	6,76	N	15,27

3. N-Phenyl-thioglycin-anilid (11b)

a) N-Carbobenzoxy-N-phenyl-glycin-anilid (25c)

Aus 22,6 g (100 mMol) 24f und 4,0 g (100 mMol) NaOH in 200 ml Wasser wurden mit 17,3 ml (100 mMol) 95proz. Chlorameisensäure-benzylester wie unter 1 a) beschrieben 26,33 g (73%) 25c mit Schmp. 107-109⁰ (aus Isopropanol) erhalten.

$C_{22}H_{20}N_2O_3$	Ber.	C	73,30	H	5,58	N	7,77
(360,4)	Gef.	C	73,47	H	5,65	N	7,88

b) N-Carbobenzoxy-N-phenyl-thioglycin-anilid (26c)

Die Reaktion von 3,60 g (10,0 mMol) 25c mit 2,22 g (5,0 mMol) P_4S_{10} in 30 ml Methylenchlorid wurde wie bei 2b) durchgeführt. Die Zugabe von Isopropanol zu dem dunklen Öl erbrachte 2,45 g (65%) 26c gelber Kristalle mit Schmp. 110-111⁰ (aus Isopropanol).

$C_{22}H_{20}N_2O_2S$	Ber.	C	70,18	H	5,35	N	7,44
(376,5)	Gef.	C	70,05	H	5,31	N	7,19

c) N-Phenyl-thioglycin-anilid-hydrobromid (27c)

Aus 1,88 g (5,0 mMol) 26c und 5,0 g 36proz. HBr in Eisessig wurden wie unter 1 c) 1,60 g (99%) 27c mit Schmp. 170-175⁰ hergestellt. Umlösen aus Acetonitril/Isopropanol erhöhte den Schmelzbereich auf 179-181⁰.

$C_{14}H_{15}N_2S$] Br	Ber.	C	52,02	H	4,68	N	8,66	S	9,92
(323,3)	Gef.	C	52,28	H	4,59	N	8,60	S	10,11

d) N-Phenyl-thioglycin-anilid (11b)

α) Weg A

Aus 646 mg (2,0 mMol) 27c in wenig Äthanol und 202 mg (2,0 mMol) Triäthylamin in 50 ml Äther erhielt man wie bei 2 d) 430 mg (89%) 11b mit Schmp. 155-158⁰. Die Analysenprobe (aus Isopropanol) schmolz bei 157-158⁰.

$C_{14}H_{14}N_2S$	Ber.	C	69,38	H	5,83	N	11,56	S	13,23
(242,3)	Gef.	C	69,61	H	5,92	N	11,27	S	13,35

β) Weg B

Die Suspension von 11,31 g (50,0 mMol) 24f und 11,11 g (25,0 mMol) P_4S_{10} in 150 ml Methylenchlorid rührte man 24 Stunden bei Raumtemperatur. Nach dem Zersetzen durch Rühren mit Wasser über Nacht erhielt man 7,35 g einer phosphorhaltigen Zwischenverbindung. Vom Filtrat wurde die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. eingengt. Nach Zugabe von Methanol und Umlösen aus Äthanol erhielt man 2,23 g 11b mit Schmp. 151-153°. Durch 30min. Rückflußkochen in Äthanol wurde die phosphorhaltige Zwischenstufe zersetzt. Nach Filtration der noch heißen Suspension gelangte man zu 3,44 g 11b (zus. 41 %) mit Schmp. 153-154°.

4. N-Phenyl-thioglycin-piperidid (11c) (Weg B) (Lit. 75)

10,92 g (50,0 mMol) 24g und 11,11 g (25,0 mMol) P_4S_{10} in 100 ml Methylenchlorid wurden 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach der Zersetzung durch Rühren mit Wasser über Nacht bei Raumtemperatur wurde die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. eingengt. Man erhielt 5,79 g (54 %) 11c als orangefarbene Kristalle mit Schmp. 102-105°. Umlösen aus Methanol steigerte den Schmelzbereich auf 106-108° (Lit. 75; Schmp. 106-108°).

5. N-Phenyl-thioglycin-morpholid (11d) (Weg B)

Aus 3,30 g (15,0 mMol) 24h und 3,33 g (7,5 mMol) P_4S_{10} in 30 ml Methylenchlorid wurden wie bei 4. beschrieben 3,11 g (88 %) 11d mit Schmp. 122-126° dargestellt. Die Analysenprobe (blaßgelbe Kristalle aus Isopropanol) schmolz bei 129-131°.

$C_{12}H_{16}N_2OS$	Ber.	C	60,99	H	6,83	N	11,85	S	13,57
(236,3)	Gef.	C	61,29	H	6,76	N	11,93	S	13,62

6. N-(p-Tolyl)-thioglycin-(p-toluidid) (11 e) ^{+) (Weg B)}

41,2 g (162 mMol) 24 i und 36,0 g (81,0 mMol) P_4S_{10} in 300 ml Methylenchlorid wurden bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt. Nach der Zersetzung mit Wasser über Nacht erhielt man als unlösliches gelbes Pulver eine phosphorhaltige Zwischenstufe, die durch 30min. Rückflußkochen in Äthanol zersetzt wurde. Nach Filtration der noch heißen Suspension kamen aus dem Filtrat 16,8 g (38%) 11 e mit Schmp. 145-146° (aus Äthanol).

$C_{16}H_{18}N_2S$	Ber.	C	71,07	H	6,71	N	10,36
(270,4)	Gef.	C	70,34	H	6,54	N	10,04

C. Imidazolidin-4-thione und Imidazolidin-4-one

1. 1,2-Dimethyl-3-phenyl-imidazolidin-4-thion (12 a)

Ein Gemisch von 261 mg (1,0 mMol) 27 a, 101 mg (1,0 mMol) Triäthylamin, 2 ml Acetaldehyd und 5 ml Äthanol wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der braunen Lösung i.Vak. kamen mit Isopropanol 100 mg (48%) 12 a mit Schmp. 66-68°. Die Analysenprobe (aus Isopropanol) schmolz bei 68-69°.

$C_{11}H_{14}N_2S$	Ber.	C	64,04	H	6,84	N	13,58	S	15,54
(206,3)	Gef.	C	64,14	H	7,00	N	13,58	S	15,75

2. 2,3-Dimethyl-1-phenyl-imidazolidin-4-thion (12 b)

Nach 3stdg. Rühren von 180 mg (1,0 mMol) 11 a und 2 ml Acetaldehyd in 5 ml Äthanol bei Raumtemperatur erhielt man durch Einengen der hellbraunen Lösung und Digerieren mit Isopropanol 100 mg (48%) 12 b mit Schmp. 133-134°. Umlösen aus Isopropanol veränderte den Schmelzbereich nicht mehr.

$C_{11}H_{14}N_2S$	Ber.	C	64,04	H	6,84	N	13,58	S	15,54
(206,3)	Gef.	C	63,81	H	6,70	N	13,53	S	15,84

^{+) An dieser Stelle sei Herrn P. WANNINGER für präparative Mitarbeit gedankt.}

3. 1,3-Diphenyl-imidazolidin-4-thion (12 c)

Aus der Suspension von 242 mg (1,0 mMol) 11 b in 3 ml 35proz. Formalinlösung erhielt man nach 3stdg. Rühren bei Raumtemperatur durch Absaugen 200 mg (79 %) 12 c als hellgelbe Kristalle mit Schmp. 124-126°. Umkristallisation aus Isopropanol erbrachte keine Änderung des Schmelzbereichs.

$C_{15}H_{14}N_2S$	Ber.	C	70,83	H	5,55	N	11,02	S	12,60
(254,4)	Gef.	C	70,76	H	5,52	N	10,76	S	12,60

4. 1,3-Diphenyl-imidazolidin-4-on (28 a)

Ein Gemisch von 254 mg (1,0 mMol) 12 c, 1,0 ml Methyljodid, 0,25 ml Triäthylamin und 5 ml Methanol wurde 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach Einengen der braunen Lösung kamen mit Isopropanol 180 mg (76 %) 28 a, die bei 158-159° schmolzen. Umlösen aus Isopropanol änderte den Schmelzpunkt nicht mehr.

$C_{15}H_{14}N_2O$	Ber.	C	75,62	H	5,92	N	11,75
(238,3)	Gef.	C	75,14	H	5,92	N	11,58

5. 2-Methyl-1,3-diphenyl-imidazolidin-4-thion (12 d)

Man rührte 242 mg (1,0 mMol) 11 b und 2 ml Acetaldehyd in 5 ml Äthanol 3 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach Einengen der hellbraunen Lösung erhielt man 200 mg (75 %) 12 d, Schmp. 127-128°. Die Analysenprobe (aus Isopropanol) schmolz bei 128-129°.

$C_{16}H_{16}N_2S$	Ber.	C	71,60	H	6,01	N	10,44	S	11,95
(268,4)	Gef.	C	71,88	H	6,23	N	10,07	S	12,14

6. 2-Äthyl-1,3-diphenyl-imidazolidin-4-thion (12 e)

484 mg (2,0 mMol) 11 b, 1 ml konz. Salzsäure und 116 mg (2,0 mMol) Propionaldehyd in 5 ml Äthanol lieferten nach 3stdg. Rühren bei Raumtemperatur durch Absaugen

420 mg (75%) 12e mit Schmp. 134-135°. Umlösen aus Isopropanol erbrachte keine Schmelzpunktänderung.

$C_{17}H_{18}N_2S$	Ber.	C	72,30	H	6,43	N	9,92	S	11,35
(282,4)	Gef.	C	72,26	H	6,58	N	9,91	S	11,47

7. 1,3-Diphenyl-2-(n-propyl)-imidazolidin-4-thion (12f)

242 mg (1,0 mMol) 11b, 80 mg (1,1 mMol) n-Butyraldehyd und 0,5 ml konz. Salzsäure in 5 ml Äthanol wurden 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es fielen 150 mg (51%) 12f mit Schmp. 113-115° aus. Die Analysenprobe, farblose Blättchen aus Isopropanol, schmolz bei 117-118°.

$C_{18}H_{20}N_2S$	Ber.	C	72,93	H	6,80	N	9,45	S	10,82
(296,4)	Gef.	C	72,76	H	6,78	N	9,21	S	11,09

8. 1,2,3-Triphenyl-imidazolidin-4-thion (12g)

Nach 3stdg. Rühren von 484 mg (2,0 mMol) 11b und 233 mg (2,2 mMol) Benzaldehyd in 5 ml Äthanol mit 1 ml konzentrierter Salzsäure bei Raumtemperatur bildeten sich 528 mg (80%) 12g mit Schmp. 199-200°. Umlösen aus Acetonitril/Isopropanol lieferte hellgelb-glänzende Blättchen unveränderten Schmelzbereichs.

$C_{21}H_{18}N_2S$	Ber.	C	76,33	H	5,49	N	8,48	S	9,70
(330,4)	Gef.	C	76,21	H	5,47	N	8,71	S	9,80

Hydrolytische Spaltung

Zu einer frisch bereiteten Lösung aus 396 mg (2,0 mMol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 ml konz. Schwefelsäure, 3 ml Wasser und 10 ml Äthanol gab man 660 mg (2,0 mMol) 12g und kochte die klare Lösung 5 Stdn. unter Rückfluß. Nach Aufbewahren über Nacht wurden die ziegelroten Kristalle abgesaugt: 500 mg (87%) Benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon mit Schmp. 241-242°.

Die Identifizierung erfolgte durch Mischschmelzpunkt und IR-Vergleich mit einem authentischen Präparat.

9. 1,2,3-Triphenyl-imidazolidin-4-on (28b)

Ein Gemisch von 330 mg (1,0 mMol) 12g, 161 mg (1,0 mMol) 2,4,6-Trimethyl-benzonitriloxid (30a) und 10 ml Acetonitril wurde 15 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Man erhielt 60 mg farbloser Kristalle mit Schmp. 173-175°. Weitere 130 mg (Schmp. 173-175°) aus der Mutterlauge steigerten die Ausbeute an 28b auf 61%. Die Analysenprobe (aus Äthanol) schmolz bei 174-175°.

$C_{21}H_{18}N_2O$	Ber.	C	80,21	H	5,78	N	8,92
(314,5)	Gef.	C	80,43	H	5,99	N	9,07

10. 2-(p-Chlorphenyl)-1,3-diphenyl-imidazolidin-4-thion (12h)

Wie bei 6. beschrieben reagierten 242 mg (1,0 mMol) 11b mit 154 mg (1,1 mMol) p-Chlorbenzaldehyd in 5 ml Äthanol und 0,5 ml konz. Salzsäure zu 220 mg (60%) 12h. Schmp. 188-189°. Aus Isopropanol schwachgelbe Blättchen, die bei 189-191° schmolzen.

$C_{21}H_{17}ClN_2S$	Ber.	C	69,12	H	4,69	N	7,69	S	8,79
(364,9)	Gef.	C	69,19	H	4,79	N	7,51	S	8,94

11. 2-(p-Chlorphenyl)-1,3-diphenyl-imidazolidin-4-on (28c)

Die Lösung von 364 mg (1,0 mMol) 12h und 161 mg (1,0 mMol) 2,4,6-Trimethyl-benzonitriloxid (30a) in 5 ml Acetonitril wurde 15 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und dann 1 Stunde rückfließend gekocht. Nach dem Einengen digerierte man die fast farblosen Kristalle mit siedendem Petroläther (Sdp. 40-80°). Nach der Filtration blieben 245 mg (71%) 28c mit Schmp. 151-152° zurück. Umlösen aus Cyclohexan erhöhte den Schmelzbereich auf 152-153°.

$C_{21}H_{17}ClN_2O$	Ber.	C	72,31	H	4,91	N	8,03
(348,8)	Gef.	C	72,39	H	4,76	N	7,97

12. 1.3-Diphenyl-2-(p-tolyl)-imidazolidin-4-thion (12i)

Die Umsetzung von 242 mg (1,0 mMol) 11b mit 132 mg (1,1 mMol) p-Tolualdehyd in 5 ml Äthanol und 0,5 ml konz. Salzsäure folgte dem unter 6. beschriebenen Verfahren: 265 mg (77%) 12i mit Schmp. 201-203°. Die Analysenprobe (aus Acetonitril/Isopropanol) schmolz bei 210-211°.

$C_{22}H_{20}N_2S$	Ber.	C	76,71	H	5,85	N	8,13	S	9,31
(344,5)	Gef.	C	76,94	H	5,78	N	8,08	S	9,49

13. 1.3-Diphenyl-2-(p-tolyl)-imidazolidin-4-on (28d)

344 mg (1,0 mMol) 12i und 161 mg (1,0 mMol) 2.4.6-Trimethyl-benzonitriloxid (30a) in 5 ml Acetonitril wurden bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nachdem man noch 1 Stunde unter Rückfluß gekocht hatte, wurde die Lösung eingeengt und das hellbeige kristalline Material mit siedendem Petroläther (Sdp. 40-80°) digeriert. Durch Absaugen isolierte man 220 mg (67%) 28d mit Schmp. 175-176°. Umlösen aus Isopropanol steigerte den Schmelzpunkt auf 178-179°.

$C_{22}H_{20}N_2O$	Ber.	C	80,45	H	6,14	N	8,53
(328,4)	Gef.	C	80,24	H	6,23	N	8,47

14. 2-(p-Anisyl)-1.3-diphenyl-imidazolidin-4-thion (12k)

3stdg. Einwirkung von 0,5 ml konz. Salzsäure auf 150 mg (1,1 mMol) p-Methoxybenzaldehyd und 242 mg (1,0 mMol) 11b in 5 ml Äthanol bei Raumtemp. lieferte 300 mg (83%) 12k mit Schmp. 218-220°. Umkristallisation aus Acetonitril/Isopropanol erhöhte den Schmelzbereich auf 219-221°.

$C_{22}H_{20}N_2OS$	Ber.	C	73,29	H	5,59	N	7,78	S	8,90
(360,5)	Gef.	C	73,57	H	5,35	N	7,77	S	8,88

Hydrolytische Spaltung

Aus 360 mg (1,0 mMol) 12k und 198 mg (1,0 mMol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 1 ml konz. Schwefelsäure, 1,5 ml Wasser und 5 ml Äthanol erhielt man wie bei 8a) 230 mg (73%) ziegelrote Kristalle von p-Methoxybenzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon mit Schmp. 253-254°.

Die Identifizierung erfolgte durch Mischprobe und IR-Vergleich mit einem authentischen Präparat.

15. 2-(p-Anisyl)-1,3-diphenyl-imidazolidin-4-on (28e)

Wie unter 11. beschrieben reagierten 360 mg (1,0 mMol) 12k und 161 mg (1,0 mMol) 2,4,6-Trimethyl-benzonitriloxid (30a) in 5 ml Acetonitril zu 270 mg (75%) 28e mit Schmp. 171-172°. Umlösen aus Isopropanol erbrachte keine Änderung des Schmelzpunktes.

$C_{22}H_{26}N_2O_2$	Ber.	C	76,72	H	5,85	N	8,13
(344,4)	Gef.	C	76,30	H	5,89	N	8,35

16. 1,3-Diphenyl-2-styryl-imidazolidin-4-thion (121)

Man fügte zu 484 mg (2,0 mMol) 11b und 264 mg (2,0 mMol) Zimtaldehyd in 5 ml Äthanol 1 ml konz. Salzsäure und rührte 3 Stunden bei Raumtemperatur. Es bildeten sich 410 mg (58%) 121, Schmp. 166-167° (aus Isopropanol).

$C_{23}H_{20}N_2S$	Ber.	C	77,49	H	5,65	N	7,86	S	9,00
(356,5)	Gef.	C	77,19	H	5,74	N	8,03	S	9,04

17. 2-Furyl-1,3-diphenyl-imidazolidin-4-thion (12m)

Die Reaktion von 484 mg (2,0 mMol) 11b mit 192 mg (2,0 mMol) Furfural in 5 ml Äthanol und 1 ml konz. Salzsäure erbrachte nach 3stdg. Rühren bei Raumtemperatur 640 mg (100%) 12m mit Schmp. 201-202°. Aus Isopropanol kamen farblose Nadeln,

die bei 205-206° schmolzen.

$C_{19}H_{16}N_2OS$	Ber.	C	71,22	H	5,03	N	8,75	S	10,01
(320,4)	Gef.	C	71,16	H	5,06	N	8,73	S	10,09

18. 2-Furyl-1.3-diphenyl-imidazolidin-4-on (28f)

Die Umsetzung von 320 mg (1,0 mMol) 12m mit 161 mg (1,0 mMol) 2.4.6-Trimethyl-benzonitriloxid (30a) in 5 ml Acetonitril wurde wie bei 11. beschrieben durchgeführt. Man erhielt 260 mg (86%) 28f mit Schmp. 167-169°. Umlösen aus Isopropanol lieferte feine farblose Nadeln, die bei 170-171° schmolzen.

$C_{19}H_{16}N_2O_2$	Ber.	C	74,98	H	5,30	N	9,21
(304,3)	Gef.	C	74,76	H	5,22	N	9,37

19. 1.3-Diphenyl-2-thienyl-imidazolidin-4-thion (12n)

Die Reaktion von 484 mg (2,0 mMol) 11b mit 224 mg (2,0 mMol) Thiophen-(2)-aldehyd in 5 ml Äthanol/1 ml konz. Salzsäure erbrachte nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. 530 mg (79%) 12n, Schmp. 194° (aus Isopropanol/ wenig Acetonitril).

$C_{19}H_{16}N_2S_2$	Ber.	C	67,82	H	4,79	N	8,33	S	19,06
(336,5)	Gef.	C	68,13	H	4,77	N	8,18	S	19,31

20. 1.3-Diphenyl-2-thienyl-imidazolidin-4-on (28g)

Nach dem üblichen Verfahren lieferten 336 mg (1,0 mMol) 12n und 161 mg (1,0 mMol) 2.4.6-Trimethyl-benzonitriloxid (30a) in 5 ml Acetonitril 265 mg (83%) 28g mit Schmp. 175-176° (aus Isopropanol).

$C_{19}H_{16}N_2OS$	Ber.	C	71,22	H	5,03	N	8,75	S	10,01
(320,4)	Gef.	C	71,26	H	5,16	N	8,56	S	10,43

21. 2-Mesityl-1,3-diphenyl-imidazolidin-4-thion (12o)

Die Umsetzung von 484 mg (2,0 mMol) 11b mit 296 mg (2,0 mMol) 2,4,6-Trimethyl-benzaldehyd in 5 ml Äthanol und 1 ml konz. Salzsäure folgte dem bei 6. beschriebenen Verfahren. Aus Isopropanol 500 mg (68%) 12o mit Schmp. 178-179°.

$C_{24}H_{24}N_2S$	Ber.	C	77,38	H	6,49	N	7,52	S	8,61
(372,5)	Gef.	C	77,47	H	6,52	N	7,54	S	8,55

22. 2-Mesityl-1,3-diphenyl-imidazolidin-4-on (28h)

Die Reaktion von 372 mg (1,0 mMol) 12o mit 161 mg (1,0 mMol) 2,4,6-Trimethyl-benzonitriloxid (30a) in 5 ml Acetonitril analog 11. erbrachte 230 mg (79%) 28h mit Schmp. 215-216°. Nach Umlösen aus Isopropanol blieb der Schmelzbereich unverändert.

$C_{24}H_{24}N_2O$	Ber.	C	80,87	H	6,79	N	7,86
(356,5)	Gef.	C	81,08	H	6,79	N	8,03

23. 2-(9'-Anthryl)-1,3-diphenyl-imidazolidin-4-thion (12p)

Die Umsetzung von 484 mg (2,0 mMol) 11b mit 412 mg (2,0 mMol) Anthracen-(9)-aldehyd in 5 ml Äthanol und 1 ml konz. Salzsäure führte nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. zu 700 mg (82%) 12p mit Schmp. 214-215°. Aus Acetonitril/Isopropanol kamen hellgelbe Blättchen, die bei 216-217° schmolzen.

$C_{29}H_{22}N_2S$	Ber.	C	80,89	H	5,15	N	6,51	S	7,45
(430,6)	Gef.	C	80,77	H	5,24	N	6,76	S	7,32

24. 2-(9'-Anthryl)-1,3-diphenyl-imidazolidin-4-on (28i)

Nach dem üblichen Verfahren (vgl. 11.) lieferten 430 mg (1,0 mMol) 12p und 161 mg (1,0 mMol) 2,4,6-Trimethyl-benzonitriloxid (30a) in 5 ml Acetonitril 290 mg (70%) 28i mit Schmp. 238-239° (aus Acetonitril).

$C_{29}H_{22}N_2O$	Ber.	C	84,03	H	5,35	N	6,76
(414,5)	Gef.	C	83,76	H	5,40	N	6,89

D. Imidazolium-4-thiolate und 4-Methylthio-imidazolium-jodide

1. 1-Methyl-2,3-diphenyl-imidazolium-4-thiolat (13a)

261 mg (1,0 mMol) 27a und 212 mg (1,0 mMol) S-Thiobenzoyl-thioglykolsäure rührte man in 5 ml 0,4N Natronlauge 1,5 Stdn. bei Raumtemp.. Nach Extraktion des gebildeten roten Öles mit Methylenchlorid wurde die organische Phase i.Vak. eingengt. Der gelbbraune Teer lieferte mit Methylenchlorid/Isopropanol 90 mg (34%) 13a als hellgelbe Kristalle mit Schmp. 215-217°.

$C_{16}H_{14}N_2S$	Ber.	C	72,15	H	5,30	N	10,51
(266,4)	Gef.	C	72,20	H	5,24	N	9,50

2. 4-Methylthio-1-methyl-2,3-diphenyl-imidazolium-jodid (36a)

Die Lösung von 266 mg (1,0 mMol) 13a und 1 ml Methyljodid (16,0 mMol) in 5 ml Essigester bewahrte man 2 Tage bei Raumtemp. auf. Die farblosen Kristalle wurden abgesaugt und mit Essigester gewaschen: 395 mg (97%) 36a mit Schmp. 198-200° (aus Methanol/Äther).

$C_{17}H_{17}N_2S^+ J^-$	Ber.	C	50,01	H	4,20	N	6,86
(408,3)	Gef.	C	49,97	H	4,24	N	6,82

3. 1-Methyl-2-(p-chlorphenyl)-3-phenyl-imidazolium-4-thiolat (13b)

Die Lösung von 246 mg (1,0 mMol) S-(p-Chlorthiobenzoyl)-thioglykolsäure in 5 ml 0,4N Natronlauge versetzte man mit 261 mg (1,0 mMol) 27a und rührte 2 Stdn. bei Raumtemp.. Der gebildete rote Teer wurde nach dem Abdekantieren der wäßrigen Phase mit Äther versetzt. Langsam kamen 125 mg (41%) 13b mit Schmp. 223-225°.

Die Analysenprobe, gelbe Nadeln aus Isopropanol, schmolz bei 228-229°.

$C_{16}H_{13}ClN_2S$	Ber.	C	63,88	H	4,35	N	9,32
(300,8)	Gef.	C	63,78	H	4,52	N	9,16

4. 2-Anisyl-1-methyl-3-phenyl-imidazolium-4-thiolat (13c)

261 mg (1,0 mMol) 27a und 242 mg (1,0 mMol) S-(p-Methoxythiobenzoyl)-thioglykolsäure in 5 ml 0,4N Natronlauge wurden 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Extraktion des roten Teers mit Methylenchlorid und Abziehen des Solvens erhielt man ein braunes Öl, das mit Isopropanol 90 mg (30%) 13c, Schmp. 197-200°, lieferte. Umlösen aus Benzol erhöhte den Schmelzbereich auf 200-201° (Zers.).

$C_{17}H_{16}N_2OS$	Ber.	C	68,89	H	5,44	N	9,45
(296,4)	Gef.	C	68,82	H	5,46	N	9,33

5. 1-Methyl-2-(m-nitrophenyl)-3-phenyl-imidazolium-4-thiolat (13d)

Nach 2stdg. Rühren von 261 mg (1,0 mMol) 27a mit 257 mg (1,0 mMol) S-(m-Nitrothiobenzoyl)-thioglykolsäure in 5 ml 0,4N Natronlauge bei Raumtemp. wurde das rote, kristalline Material abgesaugt und eine Stunde in 5 ml Methanol rückfließend gekocht. Nach Einengen konnte der ölige Rückstand mit Isopropanol zur Kristallisation gebracht werden: 150 mg (48%) 13d mit Schmp. 210-213°; Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol lieferte rote Kristalle mit Schmp. 220-222° (Zers.).

$C_{16}H_{13}N_3O_2S$	Ber.	C	61,72	H	4,21	N	13,50
(311,4)	Gef.	C	61,65	H	4,12	N	13,76

6. 3-Methyl-1-phenyl-imidazolium-4-thiolat (13e)

Die Suspension von 360 mg (2,0 mMol) 11a in 2 ml Orthoameisensäure-triäthylester wurde 20 Stunden bei einer Badtemp. von 100-110° gerührt. Es bildeten sich 355 mg (93%)

13e mit Schmp. 196-198°. Aus Acetonitril kamen hellgelbe Blättchen, Schmp. 197-199°.

$C_{10}H_{10}N_2S$	Ber.	C	63,10	H	5,31	N	14,74
(190,3)	Gef.	C	62,94	H	5,34	N	14,57

7. 3-Methyl-4-methylthio-1-phenyl-imidazolium-jodid (36b)

Eine Lösung von 190 mg (1,0 mMol) 13e und 1 ml (16,0 mMol) Methyljodid in 5 ml Äthanol beließ man 2 Tage bei Raumtemp.. Es fielen farblose Kristalle aus; 180 mg mit Schmp. 152-155°. Weitere 120 mg 36b mit Schmp. 146-150° aus der Mutterlauge erhöhten die Ausbeute auf 90%. Aus Isopropanol farblose Nadeln, die bei 155-156° schmolzen.

$C_{11}H_{13}N_2S$] J	Ber.	C	39,77	H	3,95	N	8,43	S	9,65
(332,2)	Gef.	C	39,90	H	3,98	N	8,26	S	9,58

8. 1,3-Diphenyl-imidazolium-4-thiolat (13f)

20stdg. Rühren von 485 mg (2,0 mMol) 11b in 2 ml Orthoameisensäure-triäthylester bei einer Badtemp. von 100-110° und anschließendes Aufschlämmen mit Methanol erbrachten 450 mg (89%) 13f mit Schmp. 218-220°. Die grünlichen Blättchen der Analysenprobe (aus Acetonitril) schmolzen bei 231-233°.

$C_{15}H_{12}N_2S$	Ber.	C	71,40	H	4,79	N	11,11
(252,3)	Gef.	C	71,03	H	4,82	N	11,10

9. 4-Methylthio-1,3-diphenyl-imidazolium-jodid (36c)

757 mg (3,0 mMol) 13f und 0,375 ml Methyljodid in 15 ml Äthanol beließ man 20 Stunden bei Raumtemp.. Nach dem Einengen kamen 1,14 g (96%) 36c als hellbeige Kristalle, die bei 189-191° schmolzen. Umlösen aus Acetonitril erhöhte den Schmelzpunkt auf 191-192°.

$C_{16}H_{15}N_2S$] J	Ber.	C	48,73	H	3,84	N	7,10
(394,3)	Gef.	C	48,90	H	3,83	N	6,97

10. 1,3-Di-(p-tolyl)-imidazolium-4-thiolat (13 g)

Aus 16,8 g (62 mMol) 11 e und 55,2 g (370 mMol) Orthoameisensäure-triäthylester erhielt man wie bei 6. beschrieben 14,1 g (81 %) 13 g mit Schmp. $243-245^{\circ}$ (aus Acetonitril)

$C_{17}H_{16}N_2S$	Ber.	C	72,82	H	5,75	N	9,99
(280,4)	Gef.	C	73,17	H	5,68	N	9,87

11. 4-Methylthio-1,3-di-(p-tolyl)-imidazolium-jodid (36 d)

560 mg (2,0 mMol) 13 g und 0,25 ml Methyljodid in 10 ml Äthanol standen 10 Stunden bei Raumtemp. . Nach dem Absaugen und Waschen mit Äther erhielt man 600 mg (72 %) 36 d.

$C_{18}H_{19}N_2S$] J	Ber.	C	51,19	H	4,53	N	6,63
(422,3)	Gef.	C	51,22	H	4,42	N	6,49

E. Dehydrierungsversuche an Imidazolidin-4-thionen

330 mg (1,0 mMol) 12 g und 254 mg (1,0 mMol) Jod in 6 ml Benzol und 0,4 ml Triäthylamin wurden 1,5 Stunden rückfließend gekocht. Nach dem Einengen der dunklen Lösung erhielt man 330 mg brauner Kristalle, deren physikalische und chemische Eigenschaften mit denen der Ausgangsverbindung identisch waren.

In einem 2. Ansatz wurden 330 mg (1,0 mMol) 12 g und 507 mg (2,0 mMol) Jod in 20 ml Benzol und 0,65 ml Triäthylamin 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man erhielt nach dem Aufarbeiten wie bei 1. 295 mg 12 g zurück.

Das Gemisch aus 330 mg (1,0 mMol) 12g, 32 mg (1,0 mMol) Schwefel und 85 mg (1,0 mMol) Piperidin wurde 1 Stunde auf 150° (Bad) erhitzt. Nach dem Abkühlen erhielt man 12g quantitativ zurück.

Nach dem Verfahren wie bei 1. erhielt man aus 360 mg (1,0 mMol) 12k und 507 mg (2,0 mMol) Jod in 20 ml Benzol und 0,65 ml Triäthylamin nach 3stdg. Rückflußkochen 310 mg 12k zurück.

F. Cyclisierungsversuche mit α -Acylamino-thioamiden 14

I. Darstellung der α -Acylamino-thioamide

1. N-Acetyl-N-phenyl-thioglycin-methylamid (14a)

Zur Lösung von 901 mg (5,0 mMol) 11a in 5 ml Pyridin tropfte man unter Rühren und Eiskühlung 393 mg (5,0 mMol) Acetylchlorid. Nach einstdg. Erhitzen auf ca. 70° (Bad) wurde mit Wasser aufgenommen. Langsame Kristallisation zu 755 mg (68%) 14a mit Schmp. 132-135°. Die Analysenprobe (farblose Nadeln aus Wasser) schmolz bei 135-137°.

$C_{11}H_{14}N_2OS$	Ber.	C	59,43	H	6,35	N	12,60	S	14,42
(222,3)	Gef.	C	59,62	H	6,27	N	12,36	S	14,62

2. N-Benzoyl-N-phenyl-thioglycin-methylamid (14b)

Unter Rühren und Eiskühlung tropfte man zur Lösung von 540 mg (3,0 mMol) 11a in 3 ml Pyridin 422 mg (3,0 mMol) Benzoylchlorid. Die Reaktion wurde durch 1stdg. Erhitzen auf 70° (Bad) zu Ende geführt. Bei Zugabe von Wasser bildeten sich 760 mg (89%) 14b mit Schmp. 141-143°. Umlösen aus Isopropanol steigerte den Schmelzbe-
reich auf 143-145°.

$C_{16}H_{16}N_2OS$	Ber.	C	67,57	H	5,67	N	9,85
(284,4)	Gef.	C	67,62	H	5,64	N	9,61

Cyclisierungsversuche

1) 444 mg (2,0 mMol) 14a und 276 mg (2,0 mMol) frisch gebranntes Kaliumcarbonat in 5 ml Acetonitril wurden unter Rühren 5 Stdn. rückfließend gekocht. Nach 3tägigem Aufbewahren bei Raumtemp. wurde vom Kaliumcarbonat abgetrennt und das Filtrat eingengt. Man erhielt 14a quantitativ zurück.

2) Die Suspension von 222 mg (1,0 mMol) 14a in 1,5 ml konz. Phosphorsäure wurde 20 Minuten bei einer Badtemp. von 115-125⁰ gerührt. Nach dem Verdünnen mit Wasser erhielt man nur noch grünliche Schmierer.

3) 284 mg (1,0 mMol) 14b und 190 mg (1,0 mMol) p-Toluolsulfonsäure in 5 ml Toluol wurden 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Aufbewahren über Nacht erhielt man durch Einengen nur noch braune Schmierer.

4) Die Suspension von 284 mg (1,0 mMol) 14b und 30 mg (1,3 mMol) Natrium in 5 ml absol. Methanol wurde 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von Wasser erhielt man 14b quantitativ zurück.

G. Versuche zur Darstellung von α -Amino-dithiocarbonsäureestern

1. Darstellung von N-Acyl- bzw. -(p-Toluolsulfonyl)-N-phenyl-thioglycin-piperididen 38

1. N-Benzoyl-N-phenyl-thioglycin-piperidid (38a)

Zur Lösung von 4,68 g (20,0 mMol) 11c in 20 ml Pyridin tropfte man unter Rühren und Eiskühlung 4,81 g (20,0 mMol) Benzoylchlorid. Nach 1stdg. Erhitzen der Reaktionslösung auf 70⁰ (Bad) wurde mit Wasser aufgenommen. Langsam bildeten sich 5,62 g (81%) 38a mit Schmp. 151-153⁰ (aus Isopropanol).

C ₂₀ H ₂₂ N ₂ OS (338,5)	Ber.	C	70,97	H	6,56	N	8,28	S	9,47
	Gef.	C	70,71	H	6,60	N	8,12	S	9,77

2. N-(p-Nitrobenzoyl)-N-phenyl-thioglycin-piperidid (38b)

Aus 2,34 g (10,0 mMol) 11c und 1,85 g (10,0 mMol) p-Nitrobenzoylchlorid in 10 ml Pyridin erhielt man wie bei 1. beschrieben 3,62 g (94%) 38b mit Schmp. 134-136°. Umlösen aus Isopropanol erhöhte den Schmelzbereich auf 135,5-137°.

$C_{20}H_{21}N_3O_4$	Ber.	C	62,64	H	5,52	N	10,96
(383,4)	Gef.	C	63,12	H	5,68	N	10,51

3. N-Phenyl-N-(p-toluolsulfonyl)-thioglycin-piperidid (38c)

Das Gemisch aus 1,17 g (5,0 mMol) 11c und 950 mg (5,0 mMol) p-Toluolsulfonsäurechlorid in 10 ml 2N Natronlauge wurde so lange auf dem Dampfbad erhitzt, bis der Geruch des Sulfonsäurechlorids verschwunden war. Man erhielt durch sehr langsame Kristallisation 1,04 g (54%) 38c mit Schmp. 126-129°. Die Analysenprobe (aus Isopropanol) schmolz bei 133-135°.

$C_{20}H_{24}N_2O_4S_2$	Ber.	C	61,82	H	6,23	N	7,21	S	16,51
(388,5)	Gef.	C	61,80	H	6,20	N	7,16	S	16,43

II. Versuche zur Alkylierung von 38

Man gab zu 3,38 g (10,0 mMol) 38a in 15 ml absol. Benzol 1,53 g (11,0 mMol) Bromessigsäure und beließ 4 Tage bei Raumtemperatur. Durch Versetzen mit Äther erhielt man nur Schmierer.

Zur Lösung von 767 mg (2,0 mMol) 38b in 10 ml absol. Benzol gab man 516 mg (3,0 mMol) p-Nitrobenzylchlorid und beließ 6 Tage bei Raumtemperatur. Nach dem Einengen der braunen Lösung erhielt man braune Schmierer.

6tägige Einwirkung von 1,41 g (10,0 mMol) Methyljodid auf 388 mg (1,0 mMol) 38c in 10 ml Essigester bei Raumtemp. erbrachte eine gelbe Lösung; nach dem Abziehen des Solvens hinterblieben gelbe Schmierer.

III. Darstellung von N-substituierten Glycin-nitrilen

1. N-Carbobenzoxy-N-phenyl-glycinnitril (41) (Lit. 75)

Zu 6,61 g (50,0 mMol) N-Phenyl-glycinnitril (Lit. 29) in 100 ml 0,5N Natronlauge wurden unter Rühren und Eiskühlen 8,65 ml (50,0 mMol) 25proz. Chlorameisensäurebenzylester getropft. Momentan bildete sich ein farbloses Öl, das nach 15stdg. Rühren bei Raumtemp. abgetrennt und im Hochvakuum destilliert wurde: 12,35 g (77%) 41 mit Sdp. 160-190°/10⁻³ Torr (Lit. 75: Sdp. 160-190°/10⁻³ Torr).

2. N-Thiobenzoyl-sarkosinnitril (41 a) (Lit. 75)

Zur Lösung von 10,61 g (50,0 mMol) S-Thiobenzoyl-thioglykolsäure in 75 ml 1,6N Natronlauge tropfte man bei Raumtemp. innerhalb von 20 Minuten 2,25 g (55,0 mMol) Sarkosinnitril-sulfat in 50 ml Wasser. Nach 2,5stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde der hellrote Niederschlag abgesaugt: 5,30 g (56%) 41 a mit Schmp. 114-117° (Lit. 75: Schmp. 114-117°).

IV. Versuche zur Darstellung von α-Amino-dithiocarbonsäureestern aus Aminosäurenitrilen

1) In die gekühlte Lösung von 8,25 g (41 mMol) N-Carbobenzoxy-N-phenyl-glycinnitril (41) und 3,41 g (31 mMol) Thiophenol in 20 ml absol. Äther wurde bis zur Sättigung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Man erhielt ein öliges Produkt. 4,12 g davon wurden in 10 ml Äther mit 2,33 g (23 mMol) Anilin versetzt und 4 Tage bei Raumtemperatur belassen. Nach dem Absaugen erhielt man 760 mg (20%) 42 mit Schmp. 198-199°. Umlösen aus Äthanol erhöhte den Schmelzbereich auf 200-202°.

$C_{22}H_{22}N_3O_2 \cdot Cl$	Ber.	C	66,74	H	5,60	N	10,62
(395,9)	Gef.	C	66,85	H	5,77	N	10,34

2) In die eisgekühlte Lösung von 751 mg (5,0 mMol) N-Thiobenzoyl-sarkosinnitril (41 a) und 661 mg (6,0 mMol) Thiophenol in 20 ml absol. Chloroform leitete man unter

Rühren so lange trockenen Chlorwasserstoff, bis das Gewicht des Kolbens um 182 mg zugenommen hatte. Man erhielt farblose Kristalle (Schmp. 80-82°), die mit 30 ml absol. Pyridin, das mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, aufgenommen wurden. Unter Rühren und Kühlen leitete man noch 5 Stdn. Schwefelwasserstoff ein. Aus der klaren, gelben Lösung fielen bald farblose Kristalle aus. Nach Aufbewahren über Nacht bei 0° wurde abgesaugt: 600 mg (53%) 5-Amino-3-methyl-2-phenyl-thiazolium-chlorid (43) mit Schmp. 205-206°. Umlösen aus Isopropanol erbrachte keine Änderung des Schmelzbereichs.

$C_{10}H_{11}N_2S]$ Cl	Ber.	C	52,97	H	4,89	N	12,36	S	14,15
(226,7)	Gef.	C	52,97	H	4,77	N	12,58	S	14,22

3. Phenylthio-thioglycin-amid (45)

a) Aus Chloracetonitril, Thiophenol, Chlor- und Schwefelwasserstoff

In ein eisgekühltes Gemisch von 1,51 g (20,0 mMol) Chloracetonitril (44) und 2,75 g (25,0 mMol) Thiophenol leitete man unter Rühren so lange Chlorwasserstoff ein, bis eine Gewichtszunahme von 720 mg erreicht war. Es fielen 4,22 g einer salzartigen Verbindung mit Schmp. 103-105° aus. Man nahm das Salz in 30 ml 2,6-Lutidin (gesättigt mit Schwefelwasserstoff) auf und leitete unter Rühren und Eiskühlung noch 5 Stdn. Schwefelwasserstoff ein. Die gelbe Lösung wurde über Nacht bei 0° aufbewahrt, dann mit 20 ml Eiswasser verdünnt und mit 10 ml konz. Salzsäure in 5 ml Wasser und 10 g Eis versetzt. Nach Zugabe von 50 ml Äther trennte man die organische Phase ab und wusch sie mit einer Lösung von 10 ml konz. Salzsäure in 30 ml Wasser. Nach Trocknen (über Kaliumcarbonat) und Konzentration i. Vak. lieferte der ölige Rückstand mit Isopropanol 500 mg (14%) 45, Schmp. 86-88°. Umlösen aus Isopropanol steigerte den Schmelzbereich auf 88-90°.

$C_9H_9N_2S_2$	Ber.	C	52,42	H	4,96	N	7,64	S	34,98
(183,3)	Gef.	C	52,04	H	4,90	N	7,71	S	34,50

b) Aus Chloracetonitril, Natriumthiophenolat und Dithiophosphorsäure-O,O'-diäthylester

Der eingekühlten Lösung von 759 mg (33 mMol) Natrium in 10 ml absol. Methanol und 3,64 g (33 mMol) Thiophenol ließ man unter Rühren 2,26 g (33 mMol) Chloracetonitril (44) zufließen. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde vom Natriumchlorid abgesaugt und das Filtrat eingengt. Aus dem farblosen Rückstand destillierten bei 77-80°/0,01 Torr 3,58 g (60%) Phenylthio-acetonitril (Lit. 71: Sdp. 70-80°/11 Torr).

Zu 1,49 g (10,0 mMol) Phenylthio-acetonitril wurden unter Wasserkühlung 1,86 g (10,0 mMol) Dithiophosphorsäure-O,O'-diäthylester (Lit. 72) getropft. Nach 30 min. Rühren wurde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, bis die Temperaturerhöhung (von 16° auf 22°) abgeklungen war. Man erhielt ein gelbes Öl, aus dem mit Tetrachorkohlenstoff 620 mg (34%) 45 mit Schmp. 82-85° kamen.

Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

H. Versuche zur Umsetzung der Imidazolium-4-thiolate mit Dipolarophilen

1) 505 mg (2,0 mMol) 13f und 336 mg (4,0 mMol) Propiolsäure-methylester in 5 ml absol. Benzol wurden 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Einengen der dunklen Lösung erhielt man nur einen schwarzen Teer.

2) Wurden 252 mg (1,0 mMol) 13f und 84 mg (1,0 mMol) Propiolsäure-methylester in 5 ml absol. Benzol 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, so blieben 150 mg 13f zurück. Die Mutterlauge lieferte nach dem Einengen nur schwarze Schmierer.

3) Aus 252 mg (1,0 mMol) 13f und 284 mg (2,0 mMol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 5 ml absol. Benzol erhielt man nach 22stdg. Rühren bei Raumtemp. eine dunkle Lösung. Einengen erbrachte nur schwarze Schmierer.

4) Nach 5 min. Rühren von 252 mg (1,0 mMol) 13f und 284 mg (2,0 mMol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 5 ml absol. Benzol blieben nach dem Absaugen 145 mg 13f zurück. Die Mutterlauge ergab wieder nur schwarzen Teer.

J. Hydrazidine und Aryliden-hydrazidine

Allgemeine Versuchsvorschrift zur Darstellung der Hydrazidine:

Soweit nicht anders angegeben, wurde die Suspension oder Lösung des Hydrazidhalogenids in Äthanol oder Acetonitril bei Raumtemperatur mit dem entsprechenden Hydrazin gerührt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser kristallisierte man das Rohprodukt aus einem geeigneten Solvens.

Allgemeine Versuchsvorschrift zur Darstellung von Aryliden-hydrazidinen:

Die Lösung des Hydrazidins in 5 ml Äthanol wurde bei Raumtemperatur mit dem entsprechenden Aldehyd 15 Stdn. gerührt. Nach dem Absaugen wurde das Reaktionsprodukt aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

1. N⁴-(2,4-Dinitrophenyl)-acethydrazidin (19a)

303 mg (1,0 mMol) 21a, 200 mg (4,0 mMol) Hydrazinhydrat (> 98%), 5 ml Äthanol; 15stdg. Rühren: 240 mg (93%) 19a mit Schmp. 168-169°. Aus Acetonitril kamen dunkelrote, verfilzte Nadeln, Schmp. 179-180°.

C ₉ H ₁₀ N ₆ O ₄	Ber.	C	37,80	H	3,97	N	32,06
(254,2)	Gef.	C	38,08	H	3,96	N	32,86

2. N¹-Methyl-N⁴-(2,4-dinitrophenyl)-acethydrazidin (19b)

606 mg (2,0 mMol) 21a, 368 mg (8,0 mMol) Methylhydrazin, 5 ml Äthanol; 15stdg. Rühren.

410 mg (77%) 19b, Schmp. 171-173°. Aus Isopropanol dunkelviolette Kristalle, die bei 174-175° schmolzen.

C ₉ H ₁₂ N ₆ O ₄	Ber.	C	40,30	H	4,51	N	31,33
(268,2)	Gef.	C	40,39	H	4,63	N	31,22

3. N¹-Methyl-N²-benzyliden-N⁴-(2,4-dinitrophenyl)-acethydrazidin (20a)

268 mg (1,0 mMol) 19b, 117 mg (1,1 mMol) Benzaldehyd; 10 mg (87 %) 20a mit Schmp. 232-233°. Die Analysenprobe (violette Nadeln aus Acetonitril) schmolz bei 239-240°.

C ₁₆ H ₁₆ N ₆ O ₄	Ber.	C	53,93	H	4,53	N	23,59
(356,3)	Gef.	C	54,17	H	4,58	N	23,46

4. N¹-Benzyl-N⁴-(2,4-dinitrophenyl)-acethydrazidin (19c)

303 mg (1,0 mMol) 21a, 489 mg (4,0 mMol) Benzylhydrazin (Lit. 75), 5 ml Äthanol, 3stdg. Rühren.

225 mg (66 %) 19c, Schmp. 158-159°. Umlösen aus Isopropanol erhöhte den Schmelzbereich auf 159-160°.

C ₁₅ H ₁₆ N ₆ O ₄	Ber.	C	52,32	H	4,68	N	24,21
(344,3)	Gef.	C	52,46	H	4,73	N	24,23

5. N¹-Benzyl-N²-benzyliden-N⁴-(2,4-dinitrophenyl)-acethydrazidin (20b)

344 mg (1,0 mMol) 19c, 117 mg (1,1 mMol) Benzaldehyd; 320 mg (74 %) 20b mit Schmp. 218-219° (aus Acetonitril)

C ₂₂ H ₂₀ N ₆ O ₄	Ber.	C	61,10	H	4,67	N	19,44
(432,4)	Gef.	C	61,29	H	4,72	N	19,32

6. N¹,N²-Dimethyl-N⁴-(2,4-dinitrophenyl)-acethydrazidin (19d)

303 mg (1,0 mMol) 21a, 133 mg (1,0 mMol) N,N'-Dimethylhydrazin-dihydrochlorid,

303 mg (3,0 mMol) Triäthylamin, 5 ml Äthanol; 15stdg. Rühren.

245 mg (87 %) 19d mit Schmp. 149-151°. Die Analysenprobe (aus Isopropanol) schmolz bei 159°.

$C_{10}H_{14}N_6O_4$	Ber.	C	42,55	H	5,00	N	29,77
(282,3)	Gef.	C	42,55	H	4,90	N	29,81

7. N⁴-(p-Nitrophenyl)-benzhydrazidin (19e)

2,75 g (10,0 mMol) 21c, 1,65 ml (30,0 mMol) Hydrazinhydrat (> 98%), 20 ml Acetonitril, 15stdg. Rühren; 2,17 g (85%) 19e mit Schmp. 163-164⁰. Umlösen aus Acetonitril lieferte violette Nadeln mit Schmp. 169-170⁰.

$C_{13}H_{13}N_5O_2$	Ber.	C	57,56	H	4,83	N	25,82
(271,3)	Gef.	C	57,41	H	4,75	N	26,15

8. N²-Benzyliden-N⁴-(p-nitrophenyl)-benzhydrazidin (20c)

271 mg (1,0 mMol) 19e, 117 mg (1,1 mMol) Benzaldehyd; 334 mg (93%) 20c, Schmp. 191-192⁰. Aus Acetonitril kamen violette, metallisch schimmernde Nadeln mit Schmp. 193-194⁰.

$C_{20}H_{17}N_5O_2$	Ber.	C	66,84	H	4,77	N	19,49
(359,4)	Gef.	C	66,94	H	4,81	N	19,37

9. N²-(p-Chlorbenzyliden)-N⁴-(p-nitrophenyl)-benzhydrazidin (20d)

271 mg (1,0 mMol) 19e, 154 mg (1,1 mMol) p-Chlorbenzaldehyd; 331 mg (84%) 20d mit Schmp. 197-198⁰. Die Analysenprobe (rotbraune, verfilzte Nadeln aus Acetonitril) schmolz bei 199-200⁰.

$C_{20}H_{16}ClN_5O_2$	Ber.	C	60,99	H	4,09	N	17,79
(393,8)	Gef.	C	61,22	H	4,16	N	17,79

10. N²-(p-Methoxybenzyliden)-N⁴-(p-nitrophenyl)-benzhydrazidin (20e)

271 mg (1,0 mMol) 19e, 150 mg (1,1 mMol) p-Methoxybenzaldehyd:

234 mg (60%) 20e, Schmp. 164-165°. Umlösen aus Isopropanol erhöhte den Schmelzbereich auf 168-169°.

C ₂₄ H ₁₉ N ₅ O ₃	Ber.	C	64,77	H	4,92	N	17,99
(389,4)	Gef.	C	64,69	H	4,99	N	18,27

11. N¹-Methyl-N⁴-(p-nitrophenyl)-benzhydrazidin (19f)

275 mg (1,0 mMol) 21c, 184 mg (4,0 mMol) Methylhydrazin, 5 ml Acetonitril; 3stdg. Rühren.

225 mg (79%) 19f mit Schmp. 116-118°. Aus Isopropanol kamen dunkelrote Blättchen mit dem Schmelzbereich 110-111°.

C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₂	Ber.	C	58,94	H	5,30	N	24,55
(285,3)	Gef.	C	59,10	H	5,35	N	24,57

12. N¹-Methyl-N²-benzyliden-N⁴-(p-nitrophenyl)-benzhydrazidin (20f)

285 mg (1,0 mMol) 19f, 117 mg (1,1 mMol) Benzaldehyd; 300 mg (81%) 20f mit Schmp. 124-125°. Umlösen aus Methanol lieferte rote Nadeln, die bei 125-126° schmolzen.

C ₂₁ H ₁₉ N ₅ O ₂	Ber.	C	67,55	H	5,13	N	18,76
(373,4)	Gef.	C	67,60	H	5,10	N	18,85

13. N¹-Benzyl-N⁴-(p-nitrophenyl)-benzhydrazidin (19g)

275 mg (1,0 mMol) 21c, 489 mg (4,0 mMol) Benzylhydrazin (Lit. 75), 5 ml Äthanol, 15stdg. Rühren.

205 mg (57%) 19g, Schmp. 172-173°. Umkristallisation aus Isopropanol lieferte rote Nadeln mit Schmp. 176-177°.

$C_{20}H_{19}N_5O_2$	Ber.	C	66,47	H	5,30	N	19,38
(361,4)	Gef.	C	66,25	H	5,39	N	19,52

14. N¹-Benzyl-N²-benzyliden-N⁴-(p-nitrophenyl)-benzhydrazidin (20g)

361 mg (1,0 mMol) 19g, 117 mg (1,1 mMol) Benzaldehyd: 265 mg (59%) 20g mit Schmp. 168-170°. Die Analysenprobe (aus Isopropanol) schmolz bei 171-172°.

$C_{27}H_{23}N_5O_2$	Ber.	C	72,14	H	5,16	N	15,58
(449,5)	Gef.	C	72,24	H	5,18	N	15,33

15. N¹,N²-Dimethyl-N⁴-(p-nitrophenyl)-benzhydrazidin (19h)

275 mg (1,0 mMol) 21c, 133 mg (1,0 mMol) N,N'-Dimethylhydrazin-dihydrochlorid, 303 mg (3,0 mMol) Triäthylamin, 5 ml Äthanol; 3,5stdg. Rühren.
305 mg (51%) 19h, Schmp. 137-138°. Aus Isopropanol kamen rote Nadeln mit Schmp. 138-139°.

$C_{15}H_{17}N_5O_2$	Ber.	C	60,18	H	5,72	N	23,40
(299,3)	Gef.	C	60,43	H	5,75	N	23,61

16. N⁴-(2,4-Dibromphenyl)-benzhydrazidin (19i) (Lit. 42)

Zu 10,0 g (23 mMol) 21b in 25 ml Äthanol gab man 10 ml 50proz. Hydrazinhydrat und schüttelte kräftig durch. Am anderen Morgen wurden die ausgefallenen braunen Kristalle abgesaugt und mit 25 ml Äthanol erwärmt. Nachdem man ein hochschmelzendes Nebenprodukt unbekannter Zusammensetzung abgesaugt hatte, erhielt man aus der Mutterlauge beim Abkühlen 5,14 g (58%) 19i mit Schmp. 123° (Zers.) (Lit. 42; Schmp. 123° (Zers.)).

17. N²-Benzyliden-N⁴-(2,4-dibromphenyl)-benzhydrazidin (20h) (Lit. 42)

384 mg (1,0 mMol) 19i, 106 mg (1,0 mMol) Benzaldehyd: Man erhielt eine gelbe Lösung, die nach dem Einengen mit Isopropanol 250 mg (53%) 20h mit Schmp. 124-125° lieferte. (Lit. 42; Schmp. 126°).

18. N²-(p-Chlorbenzyliden)-N⁴-(2,4-dibromphenyl)-benzhydrazidin (20j)

384 mg (1,0 mMol) 19j, 154 mg (1,0 mMol) p-Chlorbenzaldehyd: 475 mg (94%) 20j mit Schmp. 156-158° (aus Cyclohexan)

$C_{20}H_{15}Br_2ClN_4$	Ber.	C	47,41	H	2,98	N	11,06
(506,6)	Gef.	C	47,41	H	2,98	N	10,91

19. N²-(p-Methoxybenzyliden)-N⁴-(2,4-dibromphenyl)-benzhydrazidin (20k)

384 mg (1,0 mMol) 19i, 150 mg (1,1 mMol) p-Methoxybenzaldehyd: 430 mg (86%) 20k mit Schmp. 142-143° (aus Äther).

$C_{21}H_{18}Br_2N_4O$	Ber.	C	50,23	H	3,62	N	11,16
(502,2)	Gef.	C	50,49	H	3,70	N	10,94

20. N¹-Methyl-N⁴-(2,4-dibromphenyl)-benzhydrazidin (19k)

2,16 g (5,0 mMol) 21b, 921 mg (20,0 mMol) Methylhydrazin, 30 ml Äthanol, 30min. Rühren.

1,34 g (67%) 19k mit Schmp. 131-133° (Zers.)

Bei Umkristallisationsversuchen trat Zersetzung ein, daher keine Analysendaten.

21. N¹-Methyl-N²-(p-nitrobenzyliden)-N⁴-(2,4-dibromphenyl)-benzhydrazidin (20l)

398 mg (1,0 mMol) 19k, 166 mg (1,1 mMol) p-Nitrobenzaldehyd:

110 mg 20l mit Schmp. 173-176°. Weitere 112 mg, Schmp. 173-176°, aus der Mutter-

laue erhöhten die Ausbeute auf 42%. Aus Isopropanol kamen rote Kristalle mit Schmp. 192-193°.

$C_{21}H_{17}Br_2N_5O_2$	Ber.	C	47,48	H	3,23	N	13,19
(531,2)	Gef.	C	47,72	H	3,32	N	13,15

22. N⁴-(p-Nitrophenyl)-(p-nitrobenz)-hydrazidin (191)

320 mg (1,0 mMol) 21 d, 200 mg (4,0 mMol) Hydrazinhydrat (> 98%), 5 ml Äthanol, 15stdg. Rühren.

315 mg (99%) 191, Schmp. 156-158°. Aus Acetonitril kamen grauschimmernde Blättchen mit Schmp. 168° (Zers.).

$C_{13}H_{12}N_6O_4$	Ber.	C	49,37	H	3,83	N	26,58
(316,3)	Gef.	C	49,15	H	3,90	N	26,67

23. N¹-Methyl-N⁴-(p-nitrophenyl)-(p-nitrobenz)-hydrazidin (19m)

320 mg (1,0 mMol) 21 d, 185 mg (4,0 mMol) Methylhydrazin, 5 ml Äthanol, 15stdg. Rühren: 300 mg (91%) 19m, Schmp. 140-141° (Zers.).

Bei Umkristallisationsversuchen trat Zersetzung ein, daher keine Analysendaten.

24. N¹-Methyl-N²-benzyliden-N⁴-(p-nitrophenyl)-(p-nitrobenz)-hydrazidin (20m)

330 mg (1,0 mMol) 19m, 117 mg (1,1 mMol) Benzaldehyd:

315 mg (75%) 20m, Schmp. 187-189°. Die Analysenprobe (rote, verfilzte Nadeln aus Acetonitril) schmolz bei 192-193°.

$C_{21}H_{18}N_6O_4$	Ber.	C	60,28	H	4,34	N	20,09
(418,4)	Gef.	C	60,62	H	4,10	N	20,01

K. 4-Arylamino-1,2,4-triazole

1. 4-(p-Nitroanilino)-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol (49a)

Die Lösung von 359 mg (1,0 mMol) 20c und 665 mg (1,5 mMol) Bleitetraacetat in 10 ml absol. Benzol wurde 20 Stdn. bei Raumtemp. geführt. Nach Abtrennung des Bleiacetats und Einengen des Filtrats erhielt man einen dunklen, schmierigen Rückstand, aus dem mit Isopropanol 174 mg (49%) 49a mit Schmp. 267-268° kamen. Die Analysenprobe (hellgelbe Nadeln aus Isopropanol) schmolz bei 268-269°.

$C_{20}H_{15}N_5O_2$	Ber.	C	67,21	H	4,23	N	19,60
(357,4)	Gef.	C	66,77	H	4,28	N	19,31

2. 4-(2',4'-Dibromanilino)-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol (49b)

a) Man rührte die Lösung von 472 mg (1,0 mMol) 20h und 665 mg (1,5 mMol) Bleitetraacetat in 5 ml absol. Benzol 5 Stdn. bei Raumtemp. Es wurde vom Bleiacetat abgesaugt und das Filtrat eingengt. Aus dem hellbeigen Rückstand kamen mit Isopropanol 285 mg (61%) 49b mit Schmp. 241-242°. Umlösen aus Isopropanol brachte keine Änderung des Schmelzbereichs.

$C_{20}H_{14}Br_2N_4$	Ber.	C	51,09	H	3,00	N	11,91
(470,2)	Gef.	C	51,31	H	3,17	N	11,93

b) 472 mg (1,0 mMol) 20h wurden in 5 ml absol. Benzol mit 254 mg (1,0 mMol) Jod und 0,4 ml Triäthylamin 1,5 Stdn. rückfließend gekocht. Man saugte vom Triäthylammoniumjodid ab und engte das Filtrat ein. Nach Zugabe von Isopropanol zum schmierigen dunklen Rückstand kamen 150 mg (32%) 49b mit Schmp. 228-230°. Man identifizierte durch IR-Vergleich.

c) 384 mg (1,0 mMol) 191 und 117 mg (1,1 mMol) Benzaldehyd in 10 ml Äthanol wurden 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Solvens wurde i. Vak. abgezogen; der hellbeige Rückstand lieferte mit Isopropanol 90 mg (19%) 49b mit Schmp. 241-242°. Die Identität wurde durch IR-Vergleich belegt.

d) Man kochte eine Lösung von 384 mg (1,0 mMol) 19i und 171 mg (1,0 mMol) Benzimido-methylester-hydrochlorid (Lit. 94) in 5 ml absol. Äthanol 4 Stdn. am Rückflußkühler. Nach Aufbewahren über Nacht bei Raumtemperatur, saugte man 140 mg (30%) 49b mit Schmp. 236-238⁰ ab. Der IR-Vergleich zeigte eindeutig die Identität.

e) Zu der eisgekühlten Lösung von 384 mg (1,0 mMol) 19i in 5 ml absol. Pyridin fügte man 154 mg (1,1 mMol) Benzoylchlorid und beließ 2 Tage bei Raumtemperatur. Die dunkle Reaktionslösung goß man in 50 ml Wasser und dekantierte nach 1 Stde. ab. Das braune Öl wurde mit Isopropanol digeriert: 140 mg (30%) 49b mit Schmp. 225-227⁰. Identifizierung durch IR-Vergleich.

3. 4-(p-Nitroanilino)-5-phenyl-1.2.4-triazol (49c)

Nach 6stdg. Rühren von 272 mg (1,0 mMol) 19e in 2 ml Orthoameisensäure-triäthylester bei einer Badtemp. von 100-110⁰ bildeten sich 185 mg (66%) 49c als hellrote Kristalle mit Schmp. 210-211⁰. Umlösen aus Isopropanol erhöhte den Schmelzbereich auf 211-212⁰.

$C_{14}H_{11}N_5O_2$	Ber.	C	59,78	H	3,94	N	24,91
(281,3)	Gef.	C	60,11	H	3,95	N	24,77

4. 4-(2',4'-Dibromanilino)-5-phenyl-1.2.4-triazol (49d)

Die Suspension von 384 mg (1,0 mMol) 19i in 1 ml Orthoameisensäure-triäthylester wurde 8 Stdn. bei einer Badtemp. von 100-110⁰ gerührt. Nach dem Abkühlen über Nacht fielen hellbeige Kristalle aus: 210 mg (53%) 49d mit Schmp. 195-198⁰. Die Analysenprobe (aus Isopropanol) schmolz bei 204-205⁰.

$C_{14}H_{10}Br_2N_4$	Ber.	C	42,67	H	2,55	N	14,22
(394,1)	Gef.	C	42,97	H	2,57	N	14,28

5. 4-(2',4'-Dibromanilino)-3-methyl-5-phenyl-1,2,4-triazol (4^{9e})

2stdg. Rühren von 384 mg (1,0 mMol) 1⁹ⁱ in 1 ml Orthoessigsäure-triäthylester bei einer Temp. von 100-110° (Bad) lieferte nach dem Absaugen 290 mg (71 %) 4^{9e} mit Schmp. 177-178° (aus Isopropanol).

$C_{15}H_{12}Br_2N_4$	Ber.	C	44,14	H	2,96	N	13,73
(408,1)	Gef.	C	44,55	H	3,19	N	13,88

6. 4-(2',4'-Dibromanilino)-3-äthyl-5-phenyl-1,2,4-triazol (4^{9f})

Die Suspension von 384 mg (1,0 mMol) 1⁹ⁱ in 1 ml Orthopropionsäure-triäthylester wurde 1 Stde. bei einer Badtemp. von 100-110° geführt. Es bildeten sich fast farblose Kristalle: 280 mg (67 %) 4^{9f} mit Schmp. 186-187°. Die Analysenprobe (aus Isopropanol) schmolz bei 194-195°.

$C_{16}H_{14}Br_2N_4$	Ber.	C	45,52	H	3,34	N	13,28
(422,1)	Gef.	C	45,45	H	3,25	N	13,16

7. 4-(p-Nitroanilino)-5-p-nitrophenyl-1,2,4-triazol (4^{9g})

Aus 316 mg (1,0 mMol) 1⁹ⁱ und 2 ml Orthoameisensäure-triäthylester erhielt man nach 6stdg. Rühren bei einer Badtemp. von 100-110° rötliche Kristalle: 200 mg (61 %) 4^{9g}, Schmp. 302-303°. Umlösen aus Acetonitril ließ den Schmelzbereich unverändert.

$C_{14}H_{10}N_6O_4$	Ber.	C	51,54	H	3,09	N	25,76
(326,3)	Gef.	C	51,68	H	3,34	N	25,86

8. 4-(p-Nitroanilino)-3-methyl-5-p-nitrophenyl-1,2,4-triazol (4^{9h})

316 mg (1,0 mMol) 1⁹ⁱ und 2 ml Orthoessigsäure-triäthylester lieferten nach dem bei 7. beschriebenen Verfahren 220 mg (65 %) 4^{9h} als hellgelbe Nadelchen mit Schmp. 324-325° (aus Acetonitril).

$C_{15}H_{12}N_6O_4$	Ber.	C	52,95	H	3,55	N	24,70
(340,3)	Gef.	C	53,02	H	3,71	N	24,53

L. 1.4-Dihydro-s-tetrazine

1. 1.4-Dihydro-4-(p-nitrophenyl)-3.6-diphenyl-tetrazin (50a)

827 mg (3,0 mMol) 21 c, 457 mg (3,0 mMol) Thiobenzoylhydrazin und 1 ml Triäthylamin in 25 ml Benzol wurden 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 6,5 Stdn. rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und mit Benzol und Wasser gewaschen. Der schmierige Rückstand ergab mit Methanol 236 mg 50a mit Schmp. 189-193°. Weitere 358 mg 50a mit Schmp. 165-175° aus der Benzolmutterlauge erhöhte die Ausbeute auf 55%. Die Analysenprobe (aus Methylenchlorid/Methanol) schmolz bei 198,5-199,5°.

$C_{20}H_{15}N_5O_2$	Ber.	C	67,21	H	4,23	N	19,60
(357,4)	Gef.	C	67,05	H	4,21	N	19,54

2. 1.4-Dihydro-4-(2'.4'-dibromphenyl)-3.6-diphenyl-tetrazin (50b)

508 mg (1,0 mMol) 3-(2'.4'-Dibromphenyl)-2.5-diphenyl-1.3.4-thiadiazolium-chlorid (Lit. 75) löste man in 5 ml Äthanol und tropfte unter Rühren 0,2 ml Hydrazinhydrat (> 98%) zu. Momentan schieden sich gelb-orange Kristalle ab und es trat starke Schwefelwasserstoffentwicklung auf. Nach 30min. Erhitzen auf 70° (Bad) wurde abgesaugt und mit Äthanol und Wasser gewaschen: 307 mg (67%) 50b mit Schmp. 176-178°. Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol lieferte orange Kristalle, die bei 175,5-176,5° schmolzen.

$C_{20}H_{14}Br_2N_4$	Ber.	C	51,09	H	3,00	N	11,91
(470,2)	Gef.	C	51,17	H	3,20	N	11,37

M. 1,3,4-Thiadiazolium-2-aminide und 2-Amino-1,3,4-thiadiazole

1. 4-Methyl-5-phenyl-1,3,4-thiadiazolium-2-benzoyl-aminid (19a) (Lit. 14)

285 mg (1,0 mMol) 19f und 163 mg (1,0 mMol) Benzoylsenfö (Lit. 95) in 5 ml Acetonitril wurden 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Über Nacht bildeten sich bei Raumtemp. farblose Kristalle: 260 mg (88 %) 10a mit Schmp. 269-271° (Lit. 14; Schmp. 269-270°). Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

2. 4-Methyl-5-phenyl-1,3,4-thiadiazolium-2-(p-toluolsulfonyl)-aminid (19b) (Lit. 14)

Man rührte 570 mg (2,0 mMol) 19f und 426 mg (2,0 mMol) p-Toluolsulfonylsenfö (Lit. 96) in 5 ml Acetonitril 15 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach dem Einengen der rötlichen Lösung kamen mit Äthanol sehr langsam fast farblose Kristalle: 270 mg (78 %) 10b mit Schmp. 171-172° (Lit. 14; Schmp. 183-184°).

Man identifizierte durch IR-Vergleich.

3. 4-Methyl-5-(p-nitrophenyl)-1,3,4-thiadiazolium-2-(benzoyl)-aminid (19c)

330 mg (1,0 mMol) 19m und 163 mg (1,0 mMol) Benzoylsenfö (Lit. 95) in 5 ml Acetonitril wurden 6 Stdn. rückfließend gekocht. Es fielen rötliche Kristalle aus: 190 mg (56 %) 10c mit Schmp. 235-236°. Umlösen aus Acetonitril lieferte feine Nadeln unveränderten Schmelzbereichs.

$C_{16}H_{12}N_4O_3S$	Ber.	C	56,46	H	3,56	N	16,46	S	9,42
(340,3)	Gef.	C	56,74	H	3,66	N	16,22	S	9,21

4. 2-Benzamido-5-methyl-1,3,4-thiadiazol (35a)

Ein Gemisch von 254 mg (1,0 mMol) 19a und 163 mg (1,0 mMol) Benzoylsenfö (Lit. 95) in 5 ml Acetonitril wurde 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen fielen gelbe Kristalle aus: 110 mg (50 %) 35a mit Schmp. 241-243° (Zers.). Umkristallisation aus

Acetonitril erhöhte den Schmelzbereich auf 245-246⁰ (Zers.).

C ₁₀ H ₉ N ₃ OS	Ber.	C	54,78	H	4,14	N	19,17	S	14,61
(219,3)	Gef.	C	55,22	H	4,11	N	19,04	S	14,50

5. 5-Methyl-2(p-nitroanilino)-1.3.4-thiadiazol (35b)

Nach 7stdg. Rückflußkochen von 254 mg (1,0 mMol) 19a und 180 mg (1,0 mMol) p-Nitrophenylsenfö (Lit. 97) in 5 ml Acetonitril fielen beim Abkühlen 100 mg (42%) 35b als gelb-braune Kristalle aus; Schmp. 299-300⁰ (aus Acetonitril).

C ₉ H ₈ N ₄ O ₂ S	Ber.	C	45,76	H	3,42	N	23,71	S	13,57
(236,3)	Gef.	C	45,98	H	3,47	N	23,87	S	13,27

6. 2-Benzamido-5-phenyl-1.3.4-thiadiazol (35c)

384 mg (1,0 mMol) 19i und 163 mg (1,0 mMol) Benzoylsenfö (Lit. 95) in 5 ml Acetonitril rührte man 24 Stdn. bei Raumtemperatur. Es fielen farblose Kristalle aus: 170 mg (64%) 35c, Schmp. 237-238⁰ (verfilzte Nadeln aus Acetonitril).

C ₁₅ H ₁₁ N ₃ OS	Ber.	C	64,02	H	3,94	N	14,64	S	11,40
(268,3)	Gef.	C	64,31	H	3,99	N	14,85	S	11,54

Unabhängige Synthese (Lit. 76)

Zu 1 ml 89proz. Phosphorsäure gab man bei einer Badtemp. von 120⁰ 299 mg (1,0 mMol) 1.4-Dibenzoyl-thiosemicarbazid (Lit. 76) und rührte 30 Minuten. Es wurde mit 100 ml Eiswasser aufgenommen und mit konz. Ammoniak neutralisiert: 251 mg (94%) 35c Schmp. 234-236⁰ (Lit. 76: Schmp. 235⁰).

Man identifizierte durch IR-Vergleich.

7. 2-Benzamido-5-(p-nitrophenyl)-1,3,4-thiadiazol (35 d)

Die Lösung von 316 mg (1.0 mMol) 121 und 163 mg (1.0 mMol) Benzoylsenfö (Lit. 95) in 5 ml Acetonitril wurde 7 Stdn. rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen fielen gelbe Kristalle aus; 310 mg (95%) 35 d mit Schmp. 340-341° (Zers.). Umlösen aus Dimethylformamid erhöhte den Schmelzbereich auf 342-343° (Zers.).

$C_{15}H_{10}N_4O_3S$	Ber.	C	55,20	H	3,09	N	17,17	S	9,83
(326,3)	Gef.	C	55,42	H	3,08	N	16,95	S	9,94

8. 2-(p-Nitroanilino)-5-(p-nitrophenyl)-1,3,4-thiadiazol (35 e)

Wie bei 5. beschrieben, erhielt man aus 316 mg (1.0 mMol) 121 und 180 mg (1.0 mMol) p-Nitrophenylsenfö (Lit. 97) in 5 ml Acetonitril 310 mg (94%) 35 e mit Schmp. > 360°. Umlösen aus Dimethylformamid lieferte gelbe Kristalle.

$C_{14}H_9N_5O_4S$	Ber.	C	48,98	H	2,64	N	20,40	S	9,34
(343,3)	Gef.	C	48,94	H	2,71	N	19,76	S	9,38

9. 5-(p-Nitrophenyl)-2-(p-toluolsulfonylamido)-1,3,4-thiadiazol (35 f)

Die Reaktion von 316 mg (1.0 mMol) 121 mit 213 mg (1.0 mMol) p-Toluolsulfonylsenfö (Lit. 96) in 5 ml Acetonitril erbrachte nach 7stdg. Rückflußkochen 170 mg (45%) 35 f, Schmp. 270-271°. Die Analysenprobe (aus Acetonitril) schmolz bei 274-275°.

$C_{15}H_{12}N_4O_4S_2$	Ber.	C	47,86	H	3,22	N	14,88	S	17,04
(376,4)	Gef.	C	47,66	H	3,42	N	14,75	S	16,81

N. N²-Thiocarbamoyl-hydrazidine

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Wenn nicht gesondert beschrieben, wurden die Hydrazidine mit dem entsprechenden Senföl in 5 ml Acetonitril bei Raumtemp. geführt. Nach dem Absaugen wurde aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

1. N¹-Methyl-N⁴-(2,4-dinitrophenyl)-N²-(phenyl-thiocarbamoyl)-
acethydrazidin (51 a)

268 mg (1,0 mMol) 19b, 135 mg (1,0 mMol) Phenylsenföl, 5 ml Äthanol, 7stdg. Rückflußkochen.

245 mg (61%) 51a mit Schmp. 151-152°. Die Analysenprobe (violette Blättchen aus Acetonitril) schmolz bei 155-156°.

C ₁₆ H ₁₇ N ₇ O ₄ S (403,4)	Ber.	C	47,63	H	4,25	N	24,30	S	7,95
	Gef.	C	47,58	H	4,28	N	24,11	S	7,89

2. N¹-Methyl-N⁴-(2,4-dinitrophenyl)-N²-(benzoyl-thiocarbamoyl)-
acethydrazidin (51 b)

Aus 268 mg (1,0 mMol) 19b und 163 mg (1,0 mMol) Benzoylsenföl (Lit. 95) erhielt man nach 15stdg. Rühren bei Raumtemp. eine dunkle Lösung. Nach dem Einengen kamen mit Äthanol 280 mg (65%) 51b als gelbe Kristalle mit dem Schmp. 163-165°. Umlösen aus Isopropanol erhöhte den Schmelzbereich auf 169-170°.

C ₁₇ H ₁₇ N ₇ O ₅ S (431,4)	Ber.	C	47,32	H	3,98	N	22,73	S	7,43
	Gef.	C	47,60	H	3,97	N	22,60	S	7,50

3. N¹-Methyl-N⁴-(2,4-dinitrophenyl)-N²-(p-nitrophenyl-thiocarbamoyl)-
acethydrazidin (51 c)

268 mg (1,0 mMol) 19b, 180 mg (1,0 mMol) p-Nitrophenylsenföl (Lit. 97); 15stdg. Rühren.

400 mg (89%) 51 c, Schmp. 130-131°. Die Analysenprobe (feine rote Nadelchen aus Acetonitril) schmolz bei 133-134°.

$C_{16}H_{16}N_8O_6S$	Ber.	C	42,85	H	3,60	N	24,99	S	7,15
(448,5)	Gef.	C	42,85	H	3,60	N	24,95	S	7,10

4. N¹-Methyl-N⁴(2,4-dinitrophenyl)-N²-(p-toluolsulfonyl-thiocarbamoyl)-acethydrazidin (51 d)

268 mg (1,0 mMol) 19 b, 213 mg (1,0 mMol) p-Toluolsulfonylsenfö (Lit. 96), 15stdg. Rühren.

425 mg (88%) 51 d, rote Kristalle mit Schmp. 92-93° (Zers.). Da bei der Umkristallisation Zersetzung eintrat, konnte keine Analyse durchgeführt werden.

5. N²-(Phenyl-thiocarbamoyl)-N⁴-(p-nitrophenyl)-benzhydrazidin (51 e)

271 mg (1,0 mMol) 19 e, 135 mg (1,0 mMol) Phenylsenfö, 5 ml Äthanol, 20stdg. Rühren: 360 mg (89%) 51 e mit Schmp. 144-145°. Umlösen aus Benzol / wenig Äthanol lieferte gelbe Kristalle mit Schmp. 148-149°.

$C_{20}H_{18}N_6O_2S$	Ber.	C	59,10	H	4,47	N	20,68	S	7,89
(406,5)	Gef.	C	59,01	H	4,47	N	20,54	S	7,83

6. N²-(p-Nitrophenyl-thiocarbamoyl)-N⁴-(p-nitrophenyl)-benzhydrazidin (51 f)

271 mg (1,0 mMol) 19 e, 180 mg (1,0 mMol) p-Nitrophenylsenfö (Lit. 97); 18stdg. Rühren.

420 mg (93%) 51 f mit Schmp. 124-125°. Umfällen aus Methylenchlorid/Petroläther (Sdp. 40-80°) lieferte gelbe Kristalle, die bei 127-128° schmolzen.

$C_{20}H_{17}N_7O_4S$	Ber.	C	53,20	H	3,80	N	21,72	S	7,10
(451,5)	Gef.	C	53,37	H	3,77	N	21,70	S	6,89

7. N⁴-(p-Nitrophenyl)-N²-(p-toluolsulfonyl-thiocarbamoyl)-benzhydrazidin (51 g)

271 mg (1,0 mMol) 19e, 213 mg (1,0 mMol) p-Toluolsulfonylsenföhl (Lit. 96), 15stdg. Rühren.

190 mg (39%) 51 g gelbe Kristalle mit Schmp. 145-146° (aus Aceton/Methylenchlorid).

C ₂₁ H ₂₀ N ₆ O ₄ S ₂	Ber.	C	52,05	H	4,16	N	17,35	S	13,23
(484,6)	Gef.	C	52,07	H	4,22	N	17,22	S	13,29

8. N¹-Methyl-N²-(phenyl-thiocarbamoyl)-N⁴-(p-nitrophenyl)-benzhydrazidin (51 h)

285 mg (1,0 mMol) 19f, 135 mg (1,0 mMol) Phenylsenföhl, 5 ml Äthanol, 15stdg. Rühren:

390 mg (93%) 51 h mit Schmp. 168-169°. Umlösen aus Isopropanol lieferte hellrote Kristalle, die bei 169-170° schmolzen.

C ₂₁ H ₂₀ N ₆ O ₂ S	Ber.	C	59,98	H	4,80	N	19,99	S	7,62
(420,5)	Gef.	C	59,99	H	4,64	N	19,85	S	7,37

9. N¹-Methyl-N²-(p-nitrophenyl-thiocarbamoyl)-N⁴-(p-nitrophenyl)-benzhydrazidin (51 i)

285 mg (1,0 mMol) 19f, 180 mg (1,0 mMol) p-Nitrophenylsenföhl (Lit. 97), 15stdg. Rühren:

415 mg (89%) 51 i, Schmp. 176-177°. Die Analysenprobe (hellrote Kristalle aus Acetonitril/Isopropanol) schmolz bei 182-183°.

C ₂₁ H ₁₉ N ₇ O ₄ S	Ber.	C	54,18	H	4,11	N	21,07	S	6,89
(465,5)	Gef.	C	54,23	H	4,03	N	21,19	S	6,81

10. N²-(Phenylthiocarbamoyl)-N⁴-(2,4-dibromphenyl)-benzhydrazidin (51 k)

384 mg (1,0 mMol) 19i, 135 mg (1,0 mMol) Phenylsenföhl, 5 ml Äthanol, 3stdg. Rühren:

360 mg (69%) 51 k, Schmp. 158-160°. Umlösen aus Acetonitril lieferte farblose Kristalle mit Schmp. 163-164°.

$C_{20}H_{17}Br_2N_5S$	Ber.	C	46,26	H	3,31	N	13,49
(519,3)	Gef.	C	46,28	H	3,30	N	13,28

11. N^4 -(2,4-Dibromphenyl)- N^2 -(p-nitrophenyl-thiocarbamoyl)-benzhydrazidin (51 l)

384 mg (1,0 mMol) 19 i, 180 mg (1,0 mMol) p-Nitrophenylsenföhl (Lit. ⁹⁷), 20stdg. Rühren.

490 mg (87%) 51 l mit Schmp. 150-151°. Umlösen aus Acetonitril lieferte gelbe Kristalle, die bei 151-152° schmolzen.

$C_{20}H_{16}Br_2N_6O_2S$	Ber.	C	42,57	H	2,86	N	14,89
(564,3)	Gef.	C	42,77	H	2,80	N	15,00

12. N^4 -(2,4-Dibromphenyl)- N^2 -(p-toluolsulfonyl-thiocarbamoyl)-benzhydrazidin (51 m)

384 mg (1,0 mMol) 19 i, 213 mg (1,0 mMol) p-Toluolsulfonylsenföhl (Lit. ⁹⁶), 18stdg. Rühren;

450 mg (75%) 51 m als analysenreine Substanz mit Schmp. 143-144°.

$C_{21}H_{19}Br_2N_6O_2S_2$	Ber.	C	42,22	H	3,21	N	11,72	S	10,74
(597,4)	Gef.	C	42,37	H	3,12	N	11,49	S	10,74

13. N^1 -Methyl- N^2 -(phenyl-thiocarbamoyl)- N^4 -(2,4-dibromphenyl)-benzhydrazidin (51 n)

398 mg (1,0 mMol) 19 k, 135 mg (1,0 mMol) Phenylsenföhl, 5 ml Äthanol, 15stdg. Rühren: 465 mg (87%) 51 n, farblose Kristalle mit Schmp. 169-170° (aus Isopropanol).

$C_{21}H_{19}Br_2N_6S$	Ber.	C	47,29	H	3,59	N	13,13	S	6,01
(533,3)	Gef.	C	47,49	H	3,69	N	12,86	S	5,90

14. N¹-Methyl-N⁴-(2,4-dibromphenyl)-N²-(p-nitrophenyl-thiocarbamoyl)-benzhydrazidin (51 o)

398 mg (1,0 mMol) 19 k, 180 mg (1,0 mMol) p-Nitrophenylsenfö (Lit. 97) ; 7stdg. Rückflußkochen. Nach Einengen der gelben Lösung kamen mit Isopropanol 410 mg (71 %) 51 o, Schmp. 162-163°. Kristallisation aus Isopropanol lieferte gelbe Kristalle, die bei 164-165° schmolzen.

C ₂₁ H ₁₈ Br ₂ N ₆ O ₂ S	Ber.	C	43,61	H	3,14	N	14,53	S	5,55
(578,3)	Gef.	C	43,94	H	3,07	N	13,74	S	5,48

15. N¹-Methyl-N²-(p-nitrophenyl-thiocarbamoyl)-N⁴-(p-nitrophenyl)-p-nitrobenzhydrazidin (51 p)

330 mg (1,0 mMol) 19 m, 180 mg (1,0 mMol) p-Nitrophenylsenfö (Lit. 97) , 7stdg. Rückflußkochen. Es fielen rote Kristalle aus: 280 mg (55 %) 51 p, Schmp. 181-182°. Die Analysenprobe (aus Acetonitril) schmolz bei 182-183°.

C ₂₁ H ₁₈ N ₆ O ₆ S	Ber.	C	49,41	H	3,56	N	21,95	S	6,28
(510,5)	Gef.	C	49,15	H	3,72	N	21,90	S	6,28

O. 4-Arylamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-thione, 5-Methylthio-Abkömmlinge und 4-Arylamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-one

1. 4-(p-Nitroanilino)-3-phenyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-thion (53a)

a) Die Lösung von 451 mg (1,0 mMol) 51 f in 5 ml Acetonitril wurde 8 Stdn. rückfließend gekocht. Nach dem Einengen der dunklen Lösung kamen mit Isopropanol 155 mg (50 %) 53 a mit Schmp. 231-233°. Umlösen aus Isopropanol lieferte bräunliche Kristalle, die bei 232-235° schmolzen.

C ₁₄ H ₁₁ N ₅ O ₂ S	Ber.	C	53,67	H	3,54	N	22,35
(313,3)	Gef.	C	53,83	H	3,57	N	22,30

b) Eine Mischung von 1,35 g (5,0 mMol) 19e, 12 ml Schwefelkohlenstoff, 2 ml Triäthylamin, 12 ml Acetonitril und 4 ml Benzol wurde 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man ließ über Nacht bei Raumtemp. und engte die dunkle Lösung dann i. Vak. ein. Der dunkelbraune, teerige Rückstand lieferte mit Isopropanol 1,54 g (98%) 53a mit Schmp. 231-233° - Identifizierung durch IR-Vergleich.

2. 5-Methylthio-4-(p-nitroanilino)-3-phenyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazolium-jodid (55a)

Man gab zu 313 mg (1,0 mMol) 53a in 5 ml Essigester 1 ml Methyljodid, rührte 2 Tage bei Raumtemp. und saugte die farblosen Kristalle ab.

365 mg (80%) 55a mit Schmp. 195-197°. Die Analysenprobe (aus Acetonitril) schmolz bei 204-205°.

$C_{15}H_{14}N_5O_2S \cdot J$	Ber.	C	39,57	H	3,10	N	15,38	S	7,05
(455,3)	Gef.	C	39,79	H	3,24	N	15,21	S	7,00

3. 5-Methylthio-4-(p-nitroanilino)-3-phenyl-1,2,4-triazol (56a)

15stdg. Rühren von 455 mg (1,0 mMol) 55a in 5 ml wäßrigem Äthanol mit 0,5 ml Triäthylamin lieferte hellgelbe Kristalle: 250 mg (76%) 56a, Schmp. 214-215°. Nach Umlösen aus Benzol/wenig Äthanol blieb der Schmelzbereich unverändert.

$C_{15}H_{13}N_5O_2S$	Ber.	C	55,03	H	4,01	N	21,38	S	9,80
(327,4)	Gef.	C	55,37	H	4,00	N	21,32	S	9,93

4. 4-(p-Nitroanilino)-3-phenyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-on (54a)

313 mg (1,0 mMol) 53a und 161 mg (1,0 mMol) 2,4,6-Trimethyl-benzonitriloxid (30a) in 5 ml Acetonitril wurden 15 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Es bildeten sich farblose Kristalle: 140 mg (47%) 54a mit Schmp. 233-235°. Umlösen aus Acetonitril steigerte den Schmelzpunkt auf 235°.

$C_{14}H_{11}N_5O_3$	Ber.	C	56,56	H	3,73	N	23,56
(297,3)	Gef.	C	56,55	H	3,75	N	23,52

5. 4-(2',4'-Dibromanilino)-3-phenyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-thion (53b)

a) Die Lösung von 260 mg (0,5 mMol) 51k in 5 ml Acetonitril kochte man 6,5 Stdn. am Rückflußkühler. Nach dem Einengen der hellgelben Lösung kamen mit Isopropanol hellbeige Kristalle.

60 mg (28%) 53b mit Schmp. 208-209°. Kristallisation aus Äthanol erhöhte den Schmelzbereich auf 209-210°.

$C_{14}H_{10}Br_2N_4S$	Ber.	C	39,46	H	2,36	N	13,14	S	7,53
(426,2)	Gef.	C	39,74	H	2,41	N	13,27	S	7,50

b) 564 mg (1,0 mMol) 51l in 5 ml Acetonitril wurden 8 Stdn. rückfließend gekocht. Über Nacht stand die Reaktionslösung bei Raumtemperatur. Es fielen hellbeige Kristalle aus: 190 mg (45%) 53b mit Schmp. 199-200°. Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich mit obigem Material.

c) Die Lösung von 384 mg (1,0 mMol) 19i in 2 ml Schwefelkohlenstoff, 0,5 ml Triäthylamin, 3 ml Acetonitril und 2 ml Benzol wurde 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann 2 Tage bei Raumtemp. belassen. Nach dem Einengen der hellgelben Lösung kamen mit Äthanol hellbeige Kristalle: 180 mg (42%) 53b, Schmp. 203-204°. — Identifizierung durch IR-Vergleich.

d) 340 mg (1,0 mMol) 1-(2',4'-Dibromphenyl)-thiocarbohydrazid und 342 mg (2,0 mMol) Benzimido-methylester-hydrochlorid (Lit. 94) in 10 ml absol. Äthanol wurden 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Über Nacht wurde erkalten gelassen und dann abgesaugt: 230 mg mit Schmp. 199-201°. Weitere 75 mg mit Schmp. 193-195° aus der Mutterlauge erhöhten die Ausbeute auf 71%. Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol erhöhte den Schmelzbereich auf 202-204°.

Identifizierung durch IR-Vergleich.

6. 4-(2',4'-Dibromanilino)-5-methylthio-3-phenyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazolium-jodid (55b)

Man gab zu 426 mg (1,0 mMol) 53b in 5 ml Acetonitril 1 ml Methyljodid und ließ 15 Stdn. bei Raumtemperatur. Die farblosen Kristalle wurden abgesaugt: 550 mg (97%) 55b mit Schmp. 182-184°. Die Analysenprobe (aus Isopropanol/Acetonitril) schmolz bei 186-187°.

$C_{15}H_{13}Br_2N_4S \cdot J$	Ber.	C	31,71	H	2,31	N	9,86	S	5,65
(568,1)	Gef.	C	31,91	H	2,27	N	9,93	S	5,69

7. 4-(2',4'-Dibromanilino)-5-methylthio-3-phenyl-1,2,4-triazol (56b)

Zu 284 mg (0,5 mMol) 55b in 5 ml wäßrigem Äthanol gab man 0,5 ml Triäthylamin, rührte 15 Stdn. bei Raumtemp. und saugte ab: 92 mg 56b mit Schmp. 212-213°; 80 mg mit Schmp. 210-211° aus der Mutterlauge erhöhten die Ausbeute auf 75%. Umlösen aus Isopropanol steigerte den Schmelzbereich auf 215-216°.

$C_{15}H_{12}Br_2N_4S$	Ber.	C	40,92	H	2,75	N	12,73	S	7,29
(440,2)	Gef.	C	41,18	H	2,67	N	12,40	S	7,28

8. 4-(2',4'-Dibromanilino)-3-phenyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-on (54b)

Die Lösung von 426 mg (1,0 mMol) 53b und 161 mg (1,0 mMol) 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid (30a) in 10 ml Acetonitril wurde 15 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Es bildeten sich farblose Kristalle: 320 mg (78%) 54b mit Schmp. 211-213°. Kristallisation aus Benzol steigerte den Schmelzbereich auf 213-214°.

$C_{14}H_{10}Br_2N_4O$	Ber.	C	41,00	H	2,46	N	13,67
(410,1)	Gef.	C	41,39	H	2,39	N	13,52

9. 4-(p-Nitroanilino)-3-(p-nitrophenyl)-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-thion (53c)

7stdg. Rückflußkochen eines Gemisches von 316 mg (1,0 mMol) 19i, 2 ml Schwefelkohlenstoff, 0,5 ml Triäthylamin, 3 ml Acetonitril und 2 ml Benzol lieferte eine dunkle Lösung. Nach dem Einengen kamen mit Äthanol 165 mg (46%) 53c mit Schmp. 230-231°. Umlösen aus Äthanol erbrachte gelbe Kristalle, die bei 233-234° schmolzen.

$C_{14}H_{10}N_6O_4S$	Ber.	C	46,93	H	2,81	N	23,46	S	8,95
(358,3)	Gef.	C	46,99	H	3,02	N	23,33	S	8,96

P. 4-Arylamino-1,2,4-triazolium-3-thiolate, 3-Methylthio-Derivate
und 4-Arylamino-1,2,4-triazolium-3-olate

1. 1,5-Dimethyl-4-(2',4'-dinitroanilino)-1,2,4-triazolium-3-thiolat (57a)

Die Lösung von 268 mg (1,0 mMol) 19b, 0,4 ml Schwefelkohlenstoff und 196 mg (2,0 mMol) Diäthylcarbodiimid in 5 ml absol. Tetrahydrofuran kochte man 6 Stdn. unter Rückfluß. Am nächsten Morgen isolierte man durch Absaugen 160 mg (52%) 57a mit Schmp. 218-219° (aus Acetonitril).

$C_{10}H_{10}N_6O_4S$	Ber.	C	38,71	H	3,25	N	27,09	S	10,33
(310,3)	Gef.	C	38,85	H	3,31	N	27,03	S	10,34

2. 1,5-Dimethyl-3-methylthio-4-(2',4'-dinitroanilino)-1,2,4-triazolium-jodid (58a)

Man gab zu 155 mg (0,5 mMol) 57a in 5 ml Essigester 0,5 ml Methyljodid, rührte 2 Tage bei Raumtemp. und saugte die hellgelben Kristalle ab. 225 mg (100%) 58a mit Schmp. 200-201°. Die Analysenprobe (aus Acetonitril) schmolz bei 205-206°.

$C_{11}H_{13}N_6O_4S] J$	Ber.	C	29,21	H	2,91	N	18,58
(452,2)	Gef.	C	28,96	H	3,30	N	18,47

3. 1,5-Dimethyl-4-(2',4'-dinitroanilino)-1,2,4-triazolium-3-olat (59a)

Eine Lösung von 155 mg (0,5 mMol) 57a und 80 mg (0,5 mMol) 2,4,6-Trimethyl-benzonitriloxid (30a) in 5 ml Acetonitril wurde 15 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und anschließend 2 Stdn. rückfließend gekocht. Das nach dem Absaugen und Einengen der Mutterlauge anfallende kristalline Material wurde mit siedendem Petroläther (Sdp. 40-80°) digeriert. Nach dem Absaugen blieben 100 mg (68%) 59a mit Schmp. 259-260° zurück. Kristallisation aus Acetonitril ließ den Schmelzbereich unverändert.

$C_{10}H_{10}N_6O_5$	Ber.	C 40,81	H 3,43	N 28,57
(294,3)	Gef.	C 41,06	H 3,38	N 28,72

4. 1-Methyl-4-(p-nitroanilino)-5-phenyl-1,2,4-triazolium-3-thiolat (57b)

3stdg. Rückflußkochen von 285 mg (1,0 mMol) 19f, 0,4 ml Schwefelkohlenstoff und 98 mg (1,0 mMol) Diäthylcarbodiimid in 5 ml absol. Tetrahydrofuran lieferte nach dem Absaugen 195 mg (60%) 57b mit Schmp. 231-232°. Umlösen aus Isopropanol/Äthanol erbrachte feine, fast farblose Nadeln, die bei 238-239° schmolzen.

$C_{15}H_{13}N_5O_2S$	Ber.	C 55,03	H 4,01	N 21,39	S 9,80
(327,4)	Gef.	C 54,79	H 4,19	N 21,11	S 9,90

5. 1-Methyl-3-methylthio-4-(p-nitroanilino)-5-phenyl-1,2,4-triazolium-jodid (58b)

164 mg (0,5 mMol) 57b in 5 ml Essigester versetzte man mit 0,5 ml Methyljodid und ließ 2 Tage bei Raumtemperatur. Es bildeten sich schwachgelbe Kristalle: 220 mg (94%) 58b, Schmp. 190-192°. Die Analysenprobe (aus Acetonitril/Äther) schmolz bei 199-200°.

$C_{16}H_{16}N_5O_2S_2J$	Ber.	C 40,95	H 3,44	N 14,92
(469,3)	Gef.	C 41,12	H 3,49	N 13,92

6. 1-Methyl-4-(2'.4'-dibromanilino)-5-phenyl-1.2.4-triazolium-3-thiolat (57 c)

398 mg (1,0 mMol) 19k, 0,4 ml Schwefelkohlenstoff und 150 mg (1,5 mMol) Diäthylcarbodiimid in 5 ml absol. Tetrahydrofuran wurden 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es bildeten sich 150 mg farblose Kristalle mit Schmp. 180-182°. Einengen der Mutterlauge und Digerieren des Rückstandes mit Isopropanol lieferten weitere 65 mg 57 c, Schmp. 186-187° und erhöhten die Ausbeute auf 49%.

Die Analysenprobe (aus Acetonitril/Isopropanol) schmolz bei 186-187°.

$C_{15}H_{12}Br_2N_4S$	Ber.	C	40,92	H	2,75	N	12,73	S	7,29
(440,2)	Gef.	C	41,03	H	2,86	N	12,71	S	7,30

7. 1-Methyl-4-(2'.4'-dibromanilino)-3-methylthio-5-phenyl-1.2.4-triazolium-jodid (58 c)

2tägige Einwirkung von 1 ml Methyljodid auf 440 mg (1,0 mMol) 57c in 5 ml Essigester bei Raumtemp. lieferte 550 mg (95%) 58 c mit Schmp. 178-179°. Kristallisation aus Acetonitril erbrachte hellgelbe Kristalle, die bei 190-191° schmolzen.

$C_{16}H_{15}Br_2N_4S^+J^-$	Ber.	C	33,01	H	2,60	N	9,63
(582,1)	Gef.	C	33,22	H	2,66	N	9,68

8. 1-Methyl-4-(2'.4'-dibromanilino)-5-phenyl-1.2.4-triazolium-3-olat (59b)

Analog 3. erhielt man aus 440 mg (1,0 mMol) 57c und 161 mg (1,0 mMol) 2.4.6-Trimethyl-benzonitriloxid (30a) 285 mg (67%) 59b mit Schmp. 226-227°. Umlösen aus Benzol lieferte schimmernde Blättchen unveränderten Schmelzbereichs.

$C_{15}H_{12}Br_2N_4O$	Ber.	C	42,48	H	2,85	N	13,22
(424,1)	Gef.	C	42,59	H	2,94	N	12,98

Q. 1-Arylamino-1.3.4-triazolium-2-aminide

1. 4,5-Dimethyl-1-(2',4'-dinitroanilino)-1.3.4-triazolium-2-phenylaminid (60a)

Ein Gemisch von 403 mg (1,0 mMol) 51a, 20 ml Äthanol und 382 mg (1,2 mMol) Quecksilber-II-acetat rührte man 2 Tage bei Raumtemp.; gegen Ende wurden 2 Spatelspitzen Aktivkohle zugegeben. Nach dem Absaugen und zweimaligem Nachwaschen des Rückstandes mit je 100 ml Methylenchlorid wurden die vereinigten Filtrate i.Vak. eingengt. Es hinterblieben 170 mg (46%) 60a mit Schmp. 217-218°. Umlösen aus Chlorbenzol-Acetonitril lieferte feine, orangerote Nadelchen, die bei 224-225° schmolzen.

$C_{16}H_{15}N_7O_4$	Ber.	C	52,02	H	4,10	N	26,55
(369,3)	Gef.	C	51,92	H	4,18	N	26,34

2. 4,5-Dimethyl-1-(2',4'-dinitroanilino)-1.3.4-triazolium-2-(p-nitrophenyl)aminid (60b)

Die Reaktion von 224 mg (0,5 mMol) 51c mit 191 mg (3,6 mMol) Quecksilber-II-acetat in 10 ml Äthanol wurde wie unter 1. beschrieben durchgeführt. Man erhielt 145 mg (70%) 60b mit Schmp. 210-211° (Zers.). Die Analysenprobe, orangerote Nadelchen aus Isopropanol/Acetonitril, schmolz bei 215-216° (Zers.).

$C_{16}H_{14}N_8O_6$	Ber.	C	46,38	H	3,41	N	27,05
(414,3)	Gef.	C	46,66	H	3,35	N	27,10

3. 4,5-Dimethyl-1-(2',4'-dinitroanilino)-1.3.4-triazolium-2-(p-toluolsulfonyl)-aminid (60c)

Aus 240 mg (0,5 mMol) 51d und 191 mg (0,6 mMol) Quecksilber-II-acetat in 10 ml Äthanol erhielt man nach dem bei 1. beschriebenen Verfahren 130 mg (58%) 60c mit Schmp. 267-268° (Zers.).

Umlösen aus Isopropanol-Acetonitril lieferte hellgelbe Kristalle, die bei 275° (Zers.) schmolzen.

$C_{17}H_{17}N_7O_6S$	Ber.	C	45,63	H	3,84	N	21,92	S	7,17
(447,4)	Gef.	C	45,14	H	3,80	N	21,77	S	6,95

4. 4-Methyl-1-(p-nitroanilino)-5-phenyl-1,3,4-triazolium-2-phenylaminid (60 d)

Analog dem Verfahren 1. erhielt man aus 420 mg (1,0 mMol) 51 h und 382 mg (1,2 mMol) Quecksilber-II-acetat in 10 ml Äthanol 150 mg (39%) 60 d als gelbe Kristalle mit Schmp. 208-209° (Zers.) (aus Aceton/Cyclohexan).

$C_{21}H_{18}N_6O_2$	Ber.	C	65,27	H	4,70	N	21,75
(386,4)	Gef.	C	65,24	H	4,99	N	20,97

5. 4-Methyl-1-(p-nitroanilino)-5-phenyl-1,3,4-triazolium-2-(p-nitrophenyl)-aminid (60 e)

Die Suspension von 465 mg (1,0 mMol) 51 i und 382 mg (1,2 mMol) Quecksilber-II-acetat in 5 ml Äthanol wurde 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 2 Spatelspitzen Aktivkohle rührte man 2 Stdn. bei Raumtemperatur. Es wurde abgesaugt und der Rückstand zweimal mit je 50 ml Methylenchlorid gewaschen. Die vereinigten Filtrate engte man i. Vak. ein; mit Isopropanol kamen 200 mg (47%) 60 e, Schmp. 237-238° (Zers.).

Die Analysenprobe, hellgelbe Kristalle aus Acetonitril, schmolz bei 242-243° (Zers.).

$C_{21}H_{17}N_7O_4$	Ber.	C	58,46	H	3,99	N	22,73
(431,4)	Gef.	C	58,36	H	4,05	N	22,46

6. 4-Methyl-1-(p-nitroanilino)-5-(p-nitrophenyl)-1,3,4-triazolium-2-(p-nitrophenyl)-aminid (60 f)

510 mg (1,0 mMol) 51 p und 382 mg (1,2 mMol) Quecksilber-II-acetat in 10 ml Äthanol lieferten analog 1. 150 mg (32%) 60 f mit Schmp. 242-243°. Umlösen aus Acetonitril erbrachte gelbe, verfilzte Nadeln unveränderten Schmelzbereichs.

$C_{21}H_{16}N_8O_6$	Ber.	C	52,94	H	3,39	N	23,52
(476,4)	Gef.	C	52,77	H	3,51	N	23,51

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Thionierung N,N'-substituierter α -Aminosäureamide liefert die entsprechenden α -Amino-thioamide. Diese reagieren mit aliphatischen bzw. aromatischen Aldehyden unter Säurekatalyse zu Imidazolidin-4-thionen, die sich mit Mesitonitriloxid in Imidazolidin-4-one überführen lassen.
2. Die Cyclisierung der α -Amino-thioamide mit Thioaroyl-thioglykolsäuren bzw. Orthoameisensäureestern führt zu Imidazolium-4-thiolaten.
3. Die Hydrazinolyse von Hydrazidhalogeniden stellt ein sehr variationsfähiges Verfahren zur Bereitung von Hydrazidinen dar.
4. Aryliden-hydrazidine, die aus Hydrazid-hydrazonen und Aldehyden zugänglich sind, liefern bei der Cyclodehydrierung 4-Arylamino-1,2,4-triazole. Auch die Umsetzung von Hydrazidinen mit Orthocarbonsäureestern führt zu 4-Arylamino-1,2,4-triazolen.
5. Mit Isothiocyanaten reagieren Hydrazidine zu Thiocarbamoyl-hydrazidinen, die sich in Abhängigkeit vom Substituentenmuster zu Thiadiazol-Abkömmlingen oder 4-Arylamino-triazol-thionen cyclisieren lassen. Letztere sind auch aus Hydrazid-hydrazonen und Schwefelkohlenstoff Triäthylamin zugänglich. Die Überführung in die Oxo-Derivate gelingt mit Mesitonitriloxid.
6. Die Reaktion von N⁴-Aryl-hydrazidinen mit Schwefelkohlenstoff, Diäthylcarbodiimid führt zu 4-Arylamino-1,2,4-triazolium-3-thiolaten. Diese lassen sich mit Mesitonitriloxid in die entsprechenden Triazolium-olate überführen.
7. Durch oxidative Entschwefelung der Thiocarbamoyl-hydrazidine gelangt man zu 1-Arylamino-1,3,4-triazolium-2-aminiden.

LITERATURVERZEICHNIS

1. J.C. EARL und A.W. MACKNEY, J.Chem.Soc. 1935, 899.
2. R.A. EADE und J.C. EARL, J.Chem.Soc. 1946, 591.
3. W. BAKER und W.D. OLLIS, Nature 158, 703 (1946).
4. A. SCHÖNBERG, J.Chem.Soc. 1938, 824.
5. M. BUSCH, J.prakt.Chemie [2], 67, 201 (1903).
6. M. BUSCH, Ber.dtsch.chem.Ges. 38, 856 (1905).
7. J.C.E. SIMPSON, J.Chem.Soc. 1946, 94.
8. M. BUSCH, Ber.dtsch.chem.Ges. 28, 2635 (1895).
9. W. BAKER, W.D. OLLIS, A. PHILIPPS und T. STRAWFORD, J.Chem.Soc. 1951, 289.
10. A. FRIEDINGER und K.A. JENSEN, Kgl. danske Videnskab. Selskab. Mat.-fys. Medd. 20, 1 (1943); C. 1944, I 416; C.A. 39, 2068⁵ (1945).
11. G.F. DUFFIN, J.D. KENDALL und H.R.J. WADDINGTON, J.Chem.Soc. 1959, 3799.
12. R. GRASHEY, M. BAUMANN und R. HAMPRECHT, Tetrahedron Letters 1972, 2939.
13. K.T. POTTS, S.K. ROY und D.P. JONES, J.Heterocycl.Chem. 2, 105 (1965); J.Org.Chem. 32, 2245 (1967).
14. R. GRASHEY, R. HAMPRECHT, N. KERAMARIS und M. BAUMANN, Tetrahedron Letters 1972, 2943.
15. P. THIEME, M. PATSCH und H. KÖNIG, Liebigs Ann.Chem. 764, 94 (1972).
16. A.YA. LAZARIS, S.M. SHMUILOVICH und A.N. EGORCHKIN, Khim.Geterotsikl.Soedin 1973, 1345; ibid. 1975, 648; C.A. 80, 27 175 z (1974); 83, 79 164 b (1975).
17. W.D. OLLIS und C.A. RAMSDEN, J.Chem.Soc. (Perkin Transl. I), 1974, 633.
18. K. ABE, J.Chem.Soc. Japan 74, 840 (1953); C.A. 49, 3893 e (1955).
19. W. RIED und W. von der EMDEN, Angew.Chem. 72, 268 (1960).
20. K. ABE, J.Chem.Soc. Japan 67, 111 (1946); C.A. 45, 611 c, d (1951).
21. B. JOHNSON und G. BURNHAM, Amer.Chem. Journal 47, 232 (1912).
22. K.T. POTTS und D.N. ROY, Chem.Comm. 1968, 1062.
23. T. SHIBA und H. KATO, Bull.Chem.Soc. Japan 43, 3941 (1970).
24. R. GRASHEY, E. JÄNCHEN und J. LITZKE, Chemiker Ztg. 97, 657 (1973).
25. P.B. TALUKDAR, S.K. SENGUPTA und A.K. DATTA, Indian J.Chem. 1973, 11, 1257; C.A. 80, 133 344 p (1974).
26. H. HARTMANN, W. STAPF und J. HEIDBERG, Liebigs Ann.Chem. 729, 237 (1969).

27. J. POUPAERT, A. BRUYLANTS und P. CROOY, *Synthesis* 1972, 622.
28. J. POUPAERT und A. BRUYLANTS, *Bull.Soc.Chim. Belg.* 84, 61 (1975).
29. E. KNOEVENAGEL, *Ber.dtsch.chem.Ges.* 37, 4073 (1904).
30. IUPAC: Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B and C, Butterworths, London 1971.
31. M. BUSCH und H. KUNDER, *Ber.dtsch.chem.Ges.* 49, 2345 (1916).
32. T. MILLIGAN und B. MINOR, *J.Org.Chem.* 27, 4663 (1962).
33. R.B. WOODWARD und C. WINTER, *Tetrahedron Letters* 1969, 2697.
34. P. JAKOBSEN, *Acta Chem.Scand.* B 29, 281 (1975).
35. W. OBERHUMMER, *Mh.Chem.* 63, 285 (1933).
36. H. NEUNHOEFFER, H.J. DEGEN und J.J. KÖHLER, *Liebigs Ann.Chem.* 1975, 1120.
37. B.T. GILLIS und F.A. DANIHAR, *J.Org.Chem.* 27, 4001 (1962).
38. B.I. BUZYKIN, L.P. SYSOEVA und YU.P. KITAEV, *J.Org.Chem. USSR* 10, 2211 (1974); *ibid.* 11, 168, 341 (1975).
39. F.A. NEUGEBAUER, *Chem.Ber.* 106, 1716 (1973).
40. R. GRASHEY, M. BAUMANN und H. BAUER, *Chemiker Ztg.* 96, 224 (1972).
41. R. STOLLE und F. HELWERTH, *Ber.dtsch.chem.Ges.* 47, 1132 (1914).
42. F.D. CHATTAWAY und G.D. PARKES, *J.Chem.Soc.* 1926, 113.
43. J.M. BURGESS und M.S. GIBSON, *Tetrahedron* 18, 1001 (1962).
44. A.F. HEGARTY und F.L. SCOTT, *J.Org.Chem.* 33, 753 (1968).
45. H. BAUER, *Dissert. Univ. München* 1974.
46. HOUBEN-WEYL, *Methoden der org.Chemie*, Band 11/2, 35; G. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1968.
47. K. JAKOBIĆ und V. HAHN, *Naturwissenschaften* 51, 482 (1964).
48. D. BEN-ISHAÏ und A. BERGER, *J.Org.Chem.* 17, 1564 (1952).
49. H. v. PECHMANN, *Ber.dtsch.chem.Ges.* 27, 320 (1894).
50. R. HUISGEN, M. SEIDEL, G. WALLBILLICH und H. KNUFFER, *Tetrahedron* 17, 3 (1962).
51. A. SCHMIDPETER und J. LUBER, *Chem.Ber.* 108, 820 (1975).
52. F. ASINGER, W. SCHÄFER, H. MEISEL, H. KERSTEN und A. SAUS, *Mh. Chem.* 98, 338 (1967).
53. C. GRUNDMANN und P. GRÜNANGER, "The Nitrile Oxides", Springer Verlag Berlin-Heidelberg, New York, 1971.
54. R. HUISGEN, *J.Org.Chem.* 41, 403 (1976).
55. C. GRUNDMANN und J.M. DEAN, *J.Org.Chem.* 30, 2809 (1965).

56. C. GRUNDMANN und R. RICHTER, J.Org.Chem. 33, 476 (1968).
57. R. HUISGEN und W. MACK, Chem.Ber. 105, 2815 (1972).
58. F. KUSADA, M. MURAYAMA, Y. MATSUO, H. OKUMURA und N. TATEWAKI, Jap. Pat. C.A. 66, 115 707 r (1967).
59. R. GRASHEY und M. BAUMANN, Tetrahedron Letters 1969, 2177.
60. K. RÜHLMANN, J.prakt.Chem. [4], 8, 285 (1959).
61. R. GRASHEY, M. BAUMANN und W.D. LUBOS, Tetrahedron Letters 1968, 5881.
62. M. OHTA und H. KATO "Sydnones and other Mesoionic Compounds" in J.P. SNYDER "Nonbenzoid Aromatics I", Academic Press 1969.
63. R. GRASHEY, N. KERAMARIS und M. BAUMANN, Tetrahedron Letters 1970, 5087.
64. R. GRASHEY, C. KNORN und M. WEIDNER, Chemiker Ztg. 97, 565 (1973).
65. G. KJELLIN und J. SANDSTRÖM, Spectrochim.Acta 25 A, 1865 (1969).
66. R. HUISGEN und H. GOTTHARDT, Chem.Ber. 101, 1568 (1968); dort weitere Literatur.
67. K.T. POTTS, J. BAUM und E. HOUGHTON, J.Org.Chem. 39, 3631 (1974); dort weitere Literatur.
68. E. BRUNN, E. FUNKE, H. GOTTHARDT und R. HUISGEN, Chem.Ber. 104, 1562 (1971); dort weitere Literatur.
69. K.T. POTTS und S. HUSAIN, J.Org.Chem. 35, 3451 (1970).
70. K.A. JENSEN und C. PEDERSEN, Acta Chem.Scand. 15, 1087 (1961).
71. R. DIJKSTRA und H.J. BACKER, Rec.Trav.Chim. 73, 569 (1954).
72. W. WALTER und K.D. BODE, Angew.Chem. 78, 517 (1966).
73. F.D. CHATTAWAY und A.J. WALKER, J.Chem.Soc. 1925, 979.
74. R. HUISGEN, K. ADELSBERGER, E. AUFDERHAAR, H. KNUPFER und G. WALLBILICH, Mh.Chem. 98, 1618 (1967).
75. R. GRASHEY und M. WEIDNER, unveröffentlichte Versuche.
76. E. HOGGARTH, J.Chem.Soc. 1949, 1163.
77. C. KNORN, Dissertation Univ. München 1974.
78. H. KOHN und R.A. OLOFSON, J.Org.Chem. 37, 3504 (1972).
79. J.C. JOCHIMS und A. SEELIGER, Angew.Chem. 79, 151 (1967); J.C. JOCHIMS, Chem.Ber. 101, 1746 (1968).
80. W.D. OLLIS und C.A. RAMSDEN, J.Chem.Soc. (Perkin Transl. I). 1974, 638.
81. W.A. JACOBS und M. HEIDELBERGER, J.Amer.Chem.Soc. 41, 458 (1919).
82. B. HOLMBERG und P. PSILANDERHJELM, J.prakt.Chem. [2], 82, 442 (1910).
83. C.A. BISCHOFF, Ber.dtsch.chem.Ges. 22, 1809 (1889).
84. R. SCHOLL, Ber.dtsch.chem.Ges. 29, 2415 (1896).

85. H. ASPELUND, Acta Acad.Aboensis, Math.Phys. 23, C.A. 52, 2798 g (1963).
86. J.P. MEYER, Ber.dtsch.chem.Ges. 8, 1152 (1875).
87. A. LARIZZA und G. BRANACCIO, Gazz. chim. Ital. 89, 2402 (1959); C.A. 55, 5503 i (1959).
88. P. MALATESTA und G. MIGLIACCIO, "IL FARMACO" (Pavia) Ed. sci. 11, 113 (1956); C.A. 50, 13 933 g (1956).
89. P.A. PETYNIN, Y.V. KOZHEVNIKOV und L.A. TETYUEVA, J.Gen.Chem. USSR 33, 1232 (1963).
90. F. BECKE und H. HAGEN, Chemiker Ztg. 93, 474 (1969).
91. R. HUISGEN, R. GRASHEY, H. KNUPFER, R. KUNZ und M. SEIDEL, Chem.Ber. 97, 1085 (1964).
92. G. LOCKEMANN, Ber.dtsch.chem.Ges. 16, 352 (1883).
93. H.Z. LECHNER, R.P. PARKER und R.S. LONG, U.S. Pat. 2 470 408 (1949); C.A. 44, 4027 (1950).
94. A. PINNER, Ber.dtsch.chem.Ges. 16, 352 (1883).
95. J.C. AMBELANG und T.B. JOHNSON, J.Amer.Chem.Soc. 61, 632 (1939).
96. R. GOMPPER und W. HÄGELE, Chem.Ber. 99, 2885 (1966).
97. G.M. DYSON und H.J. GEORGE, J.Chem.Soc. 125, 1702 (1924).

LEBENS LAUF

Name: Joachim Wolfgang Litzke

Geburtstag: 28.11.1943

Geburtsort: Gleiwitz/Oberschlesien

Eltern: Dr. med. vet. Horst Litzke †
Margarete Litzke, geb. Fröhauß

Ehefrau: Eva-Maria Litzke, geb. Michl (seit 2.6.1972)

Schulbildung: 1949-1955 Volksschule in Pfarrkirchen/Ndb.
1955-1964 Oberrealschule Pfarrkirchen

Berufsausbildung: WS 1964/65 Studium der Biologie, Chemie und
Geographie an der Ludwig-Maximilians-Universität
München
SS 1965 Wechsel zu Chemie (Diplom)
WS 1965/66 Zuweisung eines Laborplatzes an der
Ludwig-Maximilians-Universität München
Okt. 1967: Diplom-Vorprüfung
Okt. 1970: Diplom-Hauptprüfung
Nov. 1970 - Sept. 1971 Diplomarbeit bei
Prof. Dr. R. Grashey
Okt. 1971 - Dez. 1975 Doktorarbeit bei
Prof. Dr. R. Grashey

Assistententätigkeit: Chemisches Praktikum für Medizinstudenten
Gattermann-Praktikum
1.3.1973-31.12.1974 Wissenschaftliche Hilfskraft
seit 1.1.1975 Verwalter der Dienstgeschäfte eines
wissenschaftlichen Assistenten.

